



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

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

B

Tập 59 - Số 11 - Tháng 11 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

Nâng cao hiệu quả khai phá tập hữu ích cao bằng giải pháp chiếu ngược P-set

Võ Đình Bảy^{1*}, Nguyễn Tấn Phúc²

¹Khoa Công nghệ thông tin, Trường Đại học Công nghệ TP Hồ Chí Minh

²Trung tâm Ngoại ngữ - Tin học, Trường Đại học Khánh Hòa

Ngày nhận bài 3/7/2017; ngày chuyển phản biện 7/7/2017; ngày nhận phản biện 4/8/2017; ngày chấp nhận đăng 10/8/2017

Tóm tắt:

Trong khi khai phá tập phổ biến chỉ quan tâm đến sự xuất hiện của các mục trong giao dịch (nghĩa là chúng có hay không có trong các giao dịch) thì khai phá tập hữu ích cao (HUI - High Utility Itemset) lại quan tâm đến lợi nhuận thu được khi bán các tập mục cùng nhau. Đã có nhiều thuật toán được phát triển nhằm nâng cao hiệu quả khai phá HUI, trong đó EFIM (Efficient high-utility Itemset Mining) là thuật toán mới nhất áp dụng nhiều kỹ thuật để cải thiện tốc độ và không gian tìm kiếm. Tuy nhiên, EFIM vẫn còn tốn nhiều chi phí quét các dòng dữ liệu để xác định sự liên quan đến ứng viên đang xét làm giảm hiệu quả của thuật toán, đặc biệt là đối với cơ sở dữ liệu (CSDL) thưa. Bài báo này đề xuất giải pháp chiếu ngược P-set để giảm số lượng giao dịch cần xét trong thuật toán EFIM và vì vậy, làm giảm thời gian khai phá HUI. Một thuật toán cải tiến từ EFIM (IEFIM - Improve Efficient high-utility Itemset Mining) dựa trên P-set cũng được đề nghị. Kết quả thực nghiệm cho thấy, thuật toán IEFIM làm giảm đáng kể số lượng giao dịch cần xét và thời gian thực thi trên các CSDL thưa.

Từ khóa: Khai phá dữ liệu, khai phá tập hữu ích cao, tĩa ứng viên.

Chỉ số phân loại: 1.2

Đặt vấn đề

Khai phá tập phổ biến (FIM - Frequent Itemset Mining) được Agrawal giới thiệu vào năm 1993 khi phân tích mô hình dữ liệu siêu thị [1], làm cơ sở để mở rộng thành các bài toán khác trong lĩnh vực khai phá dữ liệu.

Trong các nghiên cứu về thị trường, FIM trong CSDL giao dịch chính là tìm các tập (itemset) thường xuyên xuất hiện trong các giao dịch. Các thuật toán khai phá tập phổ biến thường áp dụng tính chất bao đóng giảm (downward closure property) [2] để tăng khả năng tĩa các tập ứng viên thừa. Cụ thể, nếu có một tập không phổ biến X thì thuật toán không xét các tập ứng viên chứa tập X , nghĩa là với một bộ dữ liệu chứa n phần tử và X chứa k phần tử, thuật toán sẽ không xét $2^{(n-k)} - 2$ tập có chứa X .

Tuy nhiên, tập phổ biến chỉ quan tâm đến việc có mua hay không mua các mặt hàng mà không quan tâm đến lợi nhuận thu được đối với từng mặt hàng. Vì vậy, bài toán khai phá tập hữu ích cao được đặt ra. Chúng ta xét ví dụ như ở hình 1 về dữ liệu bán hàng [3] để hiểu rõ hơn về bài toán khai phá tập phổ biến và bài toán khai phá HUI. Trong đó, bảng (1A) là bảng chứa giá trị lợi nhuận trên từng đơn vị sản phẩm (item) và bảng (1B) chứa thông tin từng giao dịch với từng sản phẩm tương ứng với số lượng bán được trong giao dịch đó. Với khai phá tập phổ biến không quan

Item	a	b	c	d	e	g	Tid	Giao dịch	Số lượng
Utility	1	2	1	5	4	3	T1	{b,c,d,g}	{1,2,1,1}
(A) Bảng lợi nhuận.							T2	{a,b,c,d,e}	{4,1,3,1,1}
							T3	{a,c,d}	{4,2,1}
							T4	{a,b,d,e}	{5,2,1,2}
							T5	{a,b,c,f}	{3,4,1,2}

(B) Bảng giao dịch.

Hình 1. Dữ liệu bán hàng.

tâm đến bảng (1A) và số lượng ở bảng (1B), nhưng tập phổ biến chưa chắc là tập có giá trị hữu ích cao. Cụ thể, độ phổ biến của {bc} là 3, hữu ích là 18, trong khi {de} có giá trị lần lượt là 2 và 22.

Tương tự như tập phổ biến, một tập là HUI nếu giá trị hữu ích (chẳng hạn như lợi nhuận thu được khi bán itemset trong tất cả các giao dịch) phải đạt ngưỡng tối thiểu cho trước. Với tập hữu ích cao, tính chất bao đóng giảm không còn phù hợp, cụ thể: Các tập {a}, {ab}, {abc} có độ phổ biến lần lượt là 4, 3, 2 (thỏa mãn tính chất bao đóng giảm) nhưng giá trị hữu ích là 16, 26, 21. Nếu lấy ngưỡng là 20 thì

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

Efficient solution for mining High Utility Itemsets by reverse projection P-set

Dinh Bay Vo^{1*}, Tan Phuc Nguyen²

¹Faculty of Information Technology, Ho Chi Minh City University of Technology

²Foreign Languages and Informatics Center, Khanh Hoa University

Received 3 July 2017; accepted 10 August 2017

Abstract:

Mining frequent itemsets just focuses on mining items which have the same importance (e.g., unit profit) and may not appear more than once in each transaction. On the contrary, mining High Utility Itemsets (HUIs) considers items which have different unit profits and may have non-binary purchase quantities in transactions. Basically, mining HUIs is to find the items that produce a higher profit than those bought frequently. There have been many algorithms developed for mining HUIs, among which EFIM is the latest algorithm which applies several techniques to improve the runtime and the search space. However, the cost of EFIM for scanning transactions to determine candidate relevance is high, which reduces the efficiency of the algorithm, especially on sparse databases. In this paper, the authors developed a P-set structure and proposed an improved algorithm of EFIM to reduce the number of transaction scans and thereby reduce the mining time. Experimental results showed that the improved algorithm reduced significantly the number of transaction scans and the mining time, especially on sparse databases.

Keywords: Data mining, high utility itemset mining, pruning candidates.

Classification number: 1.2

ta chọn {ab}, {abc} và loại {a}, còn nếu lấy ngưỡng là 22 thì chỉ mỗi {ab} được chọn. Vì vậy, các phương pháp khai phá tập phổ biến không thể áp dụng vào khai phá tập hữu ích cao.

Từ khi bài toán được phát biểu vào năm 2004 [4] đến nay, đã có nhiều thuật toán khai phá tập hữu ích cao được phát triển nhằm nâng cao hiệu quả khai phá: UMining (2004) [4], UMining-H (2006) [5], Two-Phase (2005) [6], IHUP (2009) [7], TWU-Mining (2009) [8], UP-Growth (2010) [9], DTWU-Mining (2011) [10], EFIM (2015) [11] và một số hướng phát triển khác của tập hữu ích cao, điển hình

nư khai phá tập đóng có CHUD (2011) [12], AprioriCH, AprioriHC-D (2015) [13]; khai phá Top-k HUI có TKU (2012) [14], TKO (2016) [15]; khai phá HUI trên luồng dữ liệu có THUI-Mine (2008) [16], GUIDE (2012) [17], hay khai phá HUI trên dữ liệu không chắc chắn [18].

Trong số các thuật toán khai phá tập hữu ích cao, EFIM được xem là thuật toán nhanh nhất với nhiều giải pháp để cải thiện không gian tìm kiếm và thời gian như kỹ thuật chiếu trên CSDL (Database Projection), trộn các giao dịch (Transaction Merging) và tính lại biên cận trên. Mặc dù cải thiện đáng kể về thời gian khai phá và bộ nhớ sử dụng so với các thuật toán trước đó (UP-Growth, HUI-Miner [3], UP-Growth [19], HUP-Miner [20]) nhưng EFIM vẫn quét thừa giao dịch dẫn đến: Tìm kiếm vị trí tập ứng viên trong giao dịch chưa hiệu quả; tăng thời gian tạo vùng dữ liệu để mở rộng ứng viên; duyệt qua cả những giao dịch không chứa ứng viên để tính giá trị hữu ích của tập ứng viên; hiệu quả về tốc độ tìm kiếm tập hữu ích không cao do thuật toán thực hiện đồng thời 3 công việc với mỗi giao dịch, kể cả giao dịch không chứa ứng viên (tìm kiếm vị trí ứng viên, thực hiện phép chiếu ứng viên trên giao dịch và tính độ hữu ích ứng viên).

Dựa trên các nhận xét trên, bài báo có một số đóng góp như sau: i) Đề xuất cấu trúc P-set với mục đích hạn chế số giao dịch tham gia trực tiếp vào quá trình khai phá tập hữu ích cao; ii) Đề xuất phương pháp chiếu ngược trên P-set giữa tập ứng viên và vùng dữ liệu đang xét nhằm hạn chế số giao dịch tham gia thực hiện phép chiếu tạo vùng dữ liệu mới cho việc mở rộng tập ứng viên và tính giá trị hữu ích tập ứng viên; iii) Đề xuất thuật toán IEFIM, cải tiến từ thuật toán EFIM dựa trên P-set và phương pháp chiếu ngược.

Các nghiên cứu liên quan

Bài toán khai phá tập hữu ích cao do Yao và Hamilton đưa ra vào năm 2004 [4]. Các tác giả cũng đề xuất thuật toán UMining dựa vào chặn trên (upper bound) của độ hữu ích để khai phá HUI. Sau đó thêm thuật toán UMining-H, một dạng heuristic của UMining do thay đổi cách tính chặn trên độ hữu ích để tĩa ứng viên. Cả UMining và UMining-H đều có khả năng tĩa nhằm các tập HUI. Năm 2005, Liu và các đồng sự đề xuất một chặn trên mới có tên là TWU (Transaction Weighted Utilization) dùng cho khai phá HUI [6]. TWU của các itemset thỏa tính chất bao đóng giảm nên có thể dựa vào đó để tĩa ứng viên. Vì vậy, các tác giả đề xuất thuật toán Two-Phase dựa trên TWU để tĩa ứng viên. Two-Phase được chia làm hai giai đoạn bao gồm: (1) Khai phá tất cả các itemset có TWU lớn hơn hay bằng minutil (là ngưỡng tối thiểu do người sử dụng đưa vào); (2) Từ tập các itemset có TWU thỏa mãn minutil, Two-Phase quét CSDL để tính độ hữu ích của từng itemset và lọc ra các itemset có độ hữu ích thỏa mãn minutil. Do Two-Phase tốn khá nhiều lần quét

CSDL và sinh nhiều ứng viên trong phase 1 nên không hiệu quả trên các CSDL lớn.

Sau Two-Phase, hầu hết các thuật toán đều vận dụng phương pháp tia dựa trên TWU và áp dụng những chiến lược riêng để nâng cao hiệu quả tia ứng viên. TWU-Mining và DTWU-Mining của Le và các đồng sự vận dụng, phát triển cấu trúc IT-Tree của Zaki [21] thành cấu trúc WIT-Tree [8] để giảm số lần duyệt CSDL. Cùng vận dụng FP-Growth [22], IHUP của Ahmed và các đồng sự đề xuất, tạo ứng viên trên IHUP-Tree [7], còn UP-Growth và UP-Growth+ của Tseng và các đồng sự thì thực hiện tạo ứng viên trên UP-Tree [9] bên cạnh các chiến lược bỏ trợ: Giảm độ hữu ích của tập không triển vọng trên UP-Tree toàn cục (DGU - Discarding Global Unpromising item), giảm độ hữu ích của nút trên UP-Tree toàn cục (DGN - Discarding Global Node utilities), loại bỏ tập không triển vọng cục bộ (DLU - Discarding Local Unpromising item), giảm độ hữu ích của nút trên UP-Tree cục bộ (DLN - Decreasing Local Node utilities), giảm độ hữu ích của tập không triển vọng cục bộ trên UP-Tree cục bộ (DNU - Discarding local unpromising items and their estimated Node Utilities) và giảm độ hữu ích của nút không triển vọng cục bộ trong UP-Tree cục bộ (DNN - Decreasing local Node utilities for the nodes of local UP-Tree). Sau khi tạo danh sách ứng viên IHUP, UP-Growth và UP-Growth+ đều quét lại CSDL để tính giá trị hữu ích và xem xét việc ứng viên có phải là tập hữu ích cao hay không.

Với HUI-Miner của Liu và Qu đi theo hướng mới, chỉ duyệt CSDL một lần và lưu vào cấu trúc do nhóm đề xuất Utility-list [3], khai phá và tia ứng viên trên cấu trúc đó. Tuy nhiên, số lượng Utility-list do HUI-Miner tạo ra khá nhiều nên Fournier-Viger và các đồng sự đề xuất thuật toán FHM (2014) [23] và cấu trúc EUCS (Estimated Utility Co-occurrence Structure) [23] với phương án tia EUCP (Estimated Utility Co-occurrence Pruning) [23] để hạn chế việc tạo Utility-list nhằm tăng tốc độ thuật toán. Cùng mục đích với FHM, HUP-Miner [20] của Krishnamoorthy áp dụng thêm 2 chiến lược tia theo phân vùng (PA - PArtitioned utility) [20] và tia trước (LA - LookAhead utility) [20] bên cạnh chiến lược tia theo Utility-list.

Mỗi thuật toán đều phát huy hiệu quả chiến lược tia ứng viên của mình và đẩy nhanh tốc độ tìm kiếm tập hữu ích cao. Tuy nhiên, trong quá trình khai phá, các thuật toán vẫn quét các giao dịch rỗng và chưa có phương án xử lý các dòng dữ liệu tương đồng với nhau (giống các phần tử xuất hiện trong giao dịch và chỉ khác số lượng). Vì vậy, EFIM đã đề xuất 3 chiến lược: Chiếu trên CSDL (HDP - High utility Database Projection) [11] để tìm kiếm các phần trùng nhau; chiến lược trộn các giao dịch (HTM - High utility Transaction Merging) [11] để giảm không gian tìm kiếm và các phương pháp tia bằng các chặn trên theo giá trị hữu

ích cục bộ (Local utility) [11] và giá trị hữu ích trên nhánh phụ (Sub-tree utility) [11] để loại các tập ứng viên không mong đợi.

Thuật toán IEFIM

Các khái niệm liên quan

Cho $I = \{i_1, i_2, \dots, i_n\}$ là tập các phần tử và CSDL D gồm bảng hữu ích (Utility table) và bảng giao dịch (Transaction table) như hình 1. Mỗi phần tử trong I có giá trị hữu ích nhất định chứa trong bảng hữu ích. Một giao dịch T trong bảng giao dịch được xác định duy nhất bằng tid và chứa tập con của I có liên kết với số lượng tương ứng.

Định nghĩa 1: Giá trị hữu ích mở rộng của phần tử i , ký hiệu $eu(i)$, là những giá trị hữu ích của i trong bảng hữu ích của D [6].

Định nghĩa 2: Giá trị hữu ích nội bộ của phần tử i trong giao dịch T , ký hiệu $iu(i, T)$, là đếm giá trị kết hợp của phần tử i thuộc T trong bảng giao dịch của D [6].

Định nghĩa 3: Giá trị hữu ích của phần tử i trong giao dịch T , ký hiệu $u(i, T)$, là phép nhân giữa $iu(i, T)$ và $eu(i)$ hay $u(i, T) = iu(i, T) \times eu(i)$ [6]. Ví dụ: $eu(a) = 1$, $iu(a, T2) = 4$ và $u(a, T2) = iu(a, T2) \times eu(a) = 4 \times 1 = 4$.

Định nghĩa 4: Giá trị hữu ích của tập X trong giao dịch T , ký hiệu $u(X, T)$, là tổng giá trị hữu ích của các phần tử thuộc X có trong giao dịch T hay $u(X, T) = \sum_{i \in X \wedge i \in T} u(i, T)$ [6].

Định nghĩa 5: Giá trị hữu ích của tập X , ký hiệu $u(X)$, là tổng giá trị hữu ích của X trong tất cả giao dịch T có chứa X trên DB hay $u(X) = \sum_{T \in D \wedge X \subseteq T} u(X, T)$ [6].

Định nghĩa 6: Cho trước ngưỡng hữu ích tối thiểu $minutil$, tập X được gọi là tập hữu ích cao nếu giá trị hữu ích của X không nhỏ hơn ngưỡng hay $u(X) \geq minutil$ [6]. Ví dụ: $u(\{a, b\}, T2) = u(a, T2) + u(b, T2) = 4 \times 1 + 1 \times 2 = 6$, và $u(\{a, b\}) = u(\{a, b\}, T2) + u(\{a, b\}, T4) + u(\{a, b\}, T5) = 6 + 9 + 11 = 26$. Nếu $minutil = 20$ thì $\{a, b\}$ là tập hữu ích cao, ngược lại với $minutil = 30$ thì $\{a, b\}$ không phải là tập hữu ích cao.

Định nghĩa 7: Giá trị hữu ích của giao dịch T , ký hiệu $tu(T)$, là tổng giá trị hữu ích của các phần tử có trong T hay $tu(T) = \sum_{i \in T} u(i, T)$ và giá trị hữu ích của DB là tổng giá trị hữu ích các giao dịch trong DB [6]. Ví dụ: $tu(T3) = u(\{a\}, T3) + u(\{c\}, T3) + u(\{d\}, T3) = 4 + 2 + 5 = 11$.

Định nghĩa 8: Trọng số giao dịch hữu ích của tập X , ký hiệu $TWU(X)$, là tổng giá trị hữu ích của tất cả các giao dịch có chứa X trên DB hay $TWU(X) = \sum_{T \in DB \wedge X \subseteq T} tu(T)$ [6]. Ví dụ: $TWU(\{e\}) = tu(T2) + tu(T4) = 18 + 22 = 40$.

Định nghĩa 9: Gọi $\succ$ là phép sắp xếp thứ tự theo TWU của các phần tử trong I . Giá trị hữu ích còn lại của X trong giao dịch T , ký hiệu $ru(X, T)$, là tổng giá trị hữu ích các phần tử sau X trong T , hay là $ru(X, T) = \sum_{i \in T \wedge i \succ X \forall X \in X} u(i, T)$ [3]. Ví dụ: $ru(\{a\}, T_3) = u(\{c\}, T_3) + u(\{d\}, T_3) = 1 + 5 = 6$.

Định nghĩa 10: Cho tập các phần tử I được xếp thứ tự theo $\succ$, và tập X , tập các phần tử mở rộng của X được định nghĩa như sau $E(X) = \{z \mid z \in I \wedge z \succ X \forall X \in X\}$ [11].

Định nghĩa 11: Cho giao dịch T và tập X , phép chiếu của tập X trên giao dịch T được xác định là $T_x = \{i \mid i \in T \wedge i \in E(X)\}$ [11]. Ví dụ: cho $X = \{b\}$, xét phép thứ tự $a \succ b \succ c \succ d \succ e$ thì $T_{I_x} = \emptyset$, $T_{2_x} = \{a\}$.

Định nghĩa 12: Cho CSDL D và tập X , phép chiếu của tập X trên D được định nghĩa như sau $D_x = \{T_x \mid T \in D \wedge T_x \neq \emptyset\}$ [11]. Ví dụ: cho $X = \{c\}$, xét phép thứ tự $a \succ b \succ c \succ d \succ e$, $D_x = \{T_{1_x}, T_{2_x}, T_{3_x}, T_{5_x}\} = \{\{b\}, \{a, b\}, \{a\}, \{a, b\}\}$.

Định nghĩa 13: Cho tập X , phần tử $z \in E(X)$ và giá trị hữu ích cục bộ của (X, z) được tính như sau $lu(X, z) = \sum_{T \supset (X \cup \{z\})} [u(X, T) + ru(X, T)]$ [11]. Ví dụ: cho $X = \{a\}$, $lu(X, c) = (u(X, T_2) + ru(X, T_2)) + (u(X, T_3) + ru(X, T_3)) + (u(X, T_5) + ru(X, T_5)) = 18 + 11 + 22 = 51$.

Tính chất 1: Cho tập X , $z \in E(X)$, nếu $lu(X, z) < \text{minutil}$ thì tất cả các tập mở rộng của tập X với z đều không thể là tập hữu ích cao [11].

Định nghĩa 14: Cho tập X và phần tử $z \in E(X)$, giá trị hữu ích trên nhánh phụ z và tập X là $su(X, z) = \sum_{T \supset (X \cup \{z\})} [u(X, T) + u(z, T) + \sum_{i \in T \wedge i \in E(X \cup \{z\})} u(i, T)]$ [11]. Ví dụ, cho $X = \{a\}$, $su(X, c) = (u(\{a\}, T_2) + u(\{c\}, T_2) + u(\{d\}, T_2) + u(\{e\}, T_2)) + (u(\{a\}, T_3) + u(\{c\}, T_3) + u(\{d\}, T_3)) + (u(\{a\}, T_5) + u(\{c\}, T_5) + u(\{f\}, T_5)) = 16 + 11 + 7 = 34$.

Tính chất 2: Cho tập X và $z \in E(X)$, nếu $su(X, z) < \text{minutil}$ thì tất cả các tập mở rộng của tập X với z đều không thể là tập hữu ích cao [11].

Định nghĩa 15: Cho tập X , phần tử chính và phần tử phụ (Primary, Secondary item) được định nghĩa như sau: **Primary** $(X) = \{z \mid z \in E(X) \wedge su(X, z) \geq \text{minutil}\}$ và **Secondary** $(X) = \{z \mid z \in E(X) \wedge lu(X, z) \geq \text{minutil}\}$ [11]. Tiếp tục các ví dụ tại định nghĩa 12 và 13, nếu xét $\text{minutil} = 40$ thì $X = \{a\}$ là 1 phần tử phụ, không phải là phần tử chính, nhưng với $\text{minutil} = 30$ thì $X = \{a\}$ vừa là phần tử chính vừa là phần tử phụ.

Định nghĩa 16: Cho 2 giao dịch T_a, T_b chứa các phần tử tương ứng $\{i_1, i_2, \dots, i_m\}$ và $\{j_1, j_2, \dots, j_n\}$. T_a và T_b được gọi là

đồng nhất hay $T_a = T_b$ nếu thỏa mãn các điều kiện: $n = m$ và $\forall k \in [1, n], i_k = j_k$ [11]. Xét tiếp ví dụ ở định nghĩa 12, thì T_{2_x} và T_{5_x} được xem là đồng nhất vì có cùng kết quả là $\{a, b\}$.

Định nghĩa 17: Cho các giao dịch đồng nhất $Tr_1 = Tr_2 = \dots = Tr_m$ trên D , các giao dịch trên được trộn lại bằng T_m trong đó $\forall i \in T_m, iu(i, T_m) = \sum_{k=1 \dots m} iu(i, T_k)$ [11]. Ví dụ: Giả sử T_{2_x} và T_{5_x} ở định nghĩa 12 là 2 giao dịch độc lập, thì hai giao dịch này được thay bằng $T_{2'_x}$ có giá trị hữu ích nội bộ $iu(\{a\}, T_{2'_x}) = iu(\{a\}, T_{2_x}) + iu(\{a\}, T_{5_x}) = 4 + 3 = 7$ và $iu(\{b\}, T_{2'_x}) = iu(\{b\}, T_{2_x}) + iu(\{b\}, T_{5_x}) = 1 + 4 = 5$.

Định nghĩa 18 (về phép chiếu kết hợp trộn các giao dịch đồng nhất): Khi chiếu tập X lên D , các giao dịch đồng nhất được trộn bằng một giao dịch mới, ký hiệu cD_x [11]. Phép chiếu kết hợp phép trộn theo ví dụ ở định nghĩa 12 được thể hiện trên hình 2.

Tid	Giao dịch	Số lượng	Tid	Giao dịch	Số lượng
T_{I_x}	$\{b\}$	$\{1\}$	T_{I_x}	$\{b\}$	$\{1\}$
T_{2_x}	$\{a, b\}$	$\{4, 1\}$	$T_{2'_x}$	$\{a, b\}$	$\{7, 5\}$
T_{3_x}	$\{a\}$	$\{4\}$	T_{3_x}	$\{a\}$	$\{4\}$
T_{5_x}	$\{a, b\}$	$\{3, 4\}$			

(A) Dữ liệu đầy đủ của D_x với $X = \{c\}$. (B) Dữ liệu của cD_x với $X = \{c\}$.

Hình 2. Minh họa phép chiếu $X = \{c\}$ trên CSDL và phép trộn kết hợp.

Cấu trúc P-set và thuật toán

EFIM tốn nhiều chi phí cho việc tạo phép chiếu trên tập X trên vùng giao dịch đang xét để dự toán sự triển vọng của các tập mở rộng. Với một tập X đang xét thì số phần tử cần mở rộng chính bằng lực lượng của tập phần tử phụ **Secondary** (X) .

Xét tập X và $z \in \text{Secondary}(X)$, và vùng dữ liệu cD_x là các giao dịch cần xét khi mở rộng phần tử. Xét phép chiếu z lên vùng cD_x , EFIM buộc phải quét lại toàn bộ cD_x một lần nữa, trong khi có thể xác định được vùng chiếu này khi tìm tập phần tử phụ **Secondary** (X) .

Định nghĩa 19 (phép chiếu ngược của tập X trên D): Cho CSDL D và tập X , **P-set** phép chiếu ngược của tập X trên D được xác định như sau: **P-set** $(X) = \{T, id \mid T \in D \wedge X \subseteq T\}$. Ví dụ, xét $X = \{e\}$, **P-set** $(X) = \{T_2, T_4\}$.

Định nghĩa 20 (phép chiếu ngược mở rộng của tập X với i trên D): Cho CSDL D và tập X , phép chiếu ngược của tập X với i trên D được xác định như sau:

$$Pex-set(X, i) = \{T'.id \mid T' \in cD_X \wedge i \subseteq T'\}.$$

Mệnh đề 1: Giá trị hữu ích của tập X không đổi khi áp dụng $P-set$ và $Pex-set(X, i)$ trên D .

Giả sử chia CSDL D , theo định nghĩa 5 ta có: $u(X) = \sum_{T \in D \wedge X \subseteq T} u(X, T)$ hay $u(X) = \sum_{T \in D \wedge T.id \in P-set(X)} u(X, T)$ (theo định nghĩa 19). Vì vậy, khi áp dụng $P-set$, giá trị hữu ích các tập không thay đổi. Áp dụng thêm định nghĩa 18 và 20, ta chứng minh tương tự với $Pex-set(X, i)$. (1)

Ngoài ra, theo định nghĩa 12 và 18, ta có: $|cD_X| \leq |D_X| \leq |D|$ (2)

Áp dụng định nghĩa 20, ta có $|Pex-set(X, i)| \leq |cD_X|$ (3)

Kết hợp (2) và (3) suy ra $|Pex-set(X, i)| \leq |D_X|$ (4)

Từ (1) và (4) cho thấy hiệu quả của $P-set$ và $Pex-set$ tỷ lệ nghịch với độ phổ biến của các tập X và phần tử mở rộng I trên vùng dữ liệu tương ứng D hay cD_X .

Ví dụ, xét $X = \{e\}$, $P-set(X) = \{T2, T4\}$, khi cần tính độ hữu ích của X , ta trực tiếp đến T2 và T4 để tính thay vì duyệt cả 5 giao dịch, và hiển nhiên hiệu quả khi sử dụng $P-set(\{a\})$ thấp hơn của $P-set(\{e\})$ do $\{a\}$ xuất hiện trong nhiều giao dịch hơn $\{e\}$.

Với việc sử dụng $Pex-set$, thuật toán IEFIM thay đổi tại dòng 7 tính $Pex-set(X, i)$ song song với $su(X, i)$ và tại dòng 3, 5 của thủ tục Search (hình 3 và 4).

Thuật toán IEFIM

Input : D : CSDL cần khai phá, $minutil$: Ngưỡng tối thiểu

Output: Các tập hữu ích cao

1. $X = \emptyset$;
2. Duyệt D tính $lu(X, i)$ cho tất cả $i \in I$;
3. $Secondary(X) = \{i \mid i \in I \wedge lu(X, i) \geq minutil\}$;
4. Sắp xếp tăng dần $Secondary(X)$ theo giá trị TWU;
5. Duyệt D để xóa các phần tử $i \notin Secondary(X)$ ra khỏi các giao dịch và xóa các giao dịch rỗng;
6. Sắp xếp các giao dịch T tăng dần;
7. Duyệt D tính $su(X, i)$ và $Pex-set(X, i)$ cho từng phần tử $i \in Secondary(X)$;
8. $Primary(X) = \{i \mid i \in Secondary(X) \wedge su(X, i) \geq minutil\}$;
9. Search ($X, D, Primary(X), Secondary(X), minutil, Pex-set(X, i)$).

Hình 3. Thuật toán IEFIM.

Do $Pex-set(X, i)$ là tập chứa $T.id$ của phép chiếu D_X-ex nên thực hiện đồng thời với việc tính giá trị hữu ích trên nhánh phụ $su(X, i)$ không làm tăng độ phức tạp của thuật toán. Tương tự như thế với dòng 5 tại thủ tục Search. Hiệu quả của $Pex-set(X, i)$ được thể hiện rõ tại dòng 3 của thủ tục Search, nó chỉ xét các giao dịch có tid thuộc $Pex-set(X, i)$ thay vì quét toàn bộ D_X .

Thủ tục Search

Input: X : Tập phần tử đang xét, cD_X : Các giao dịch được chiếu và trộn bởi X , $Primary(X)$: Các phần tử chính X , $Secondary(X)$: Các phần tử mở rộng của X , ngưỡng $minutil, Pex-set(X, i)$: Tld các giao dịch dùng mở rộng X với $\{i\}$.

Output: Các tập hữu ích cao mở rộng từ x .

1. **foreach** item $i \in Primary(X)$ **do**
2. $\beta = X \cup \{i\}$;
3. Dùng $Pex-set(X, i)$ để duyệt D_X để tính $u(\beta)$ và xây dựng D_β ; // dùng phép trộn giao dịch;
4. **If** $u(\beta) \geq minutil$ **then** xuất β ;
5. Duyệt $\beta-D$ tính $su(\beta, z)$, $lu(\beta, z)$ và $P-set-ex(\beta, z)$ cho tất cả $z \in Secondary(X)$ sau i ;
6. $Primary(\beta) = \{z \in Secondary(X) \mid su(\beta, z) \geq minutil\}$;
7. $Secondary(\beta) = \{z \in Secondary(X) \mid lu(\beta, z) \geq minutil\}$;
8. Search ($\beta, D_\beta, Primary(\beta), Secondary(\beta), minutil, Pex-set(\beta, z)$);
9. **End.**

Hình 4. Thủ tục Search của IEFIM.

Kết quả thực nghiệm và đánh giá

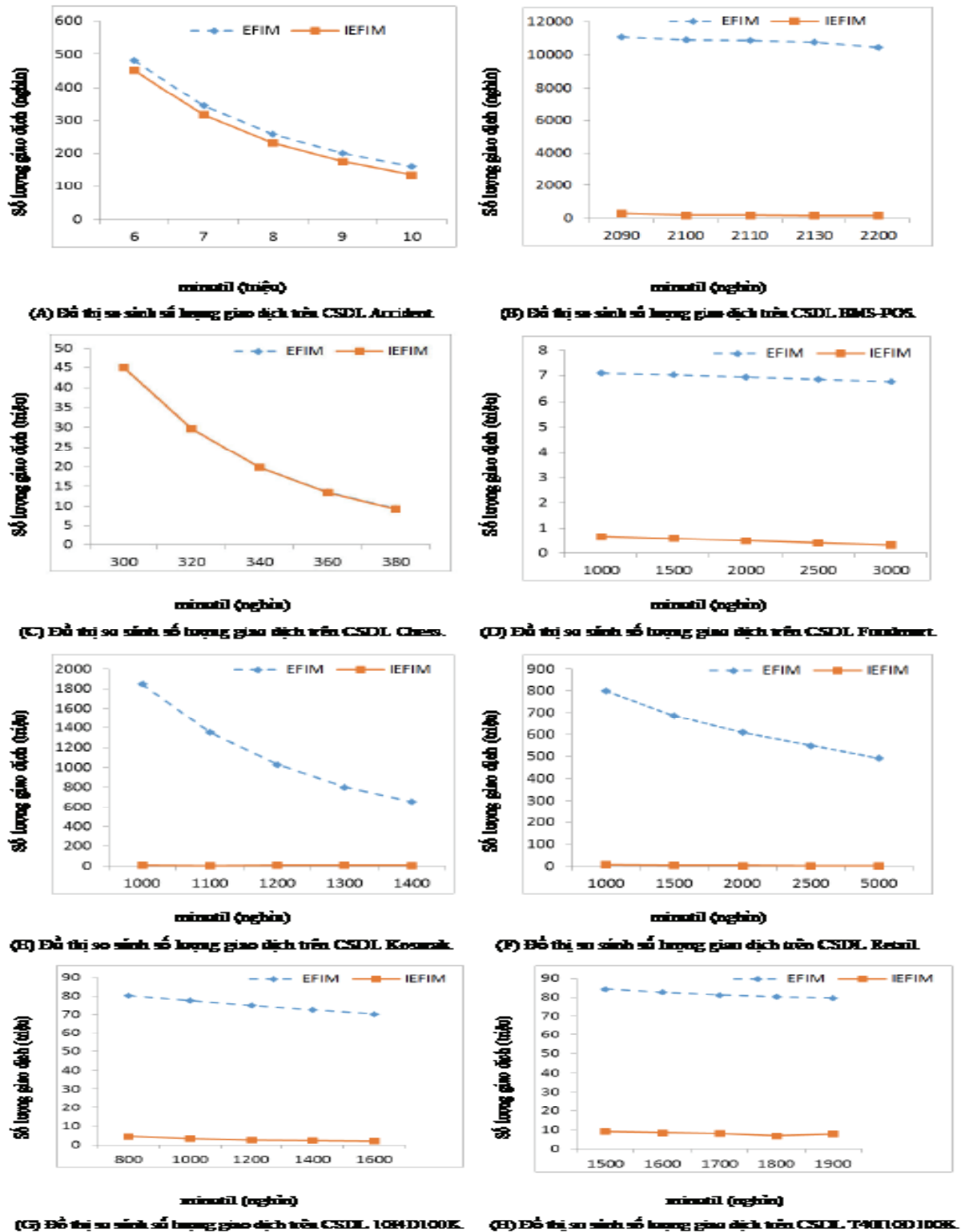
Chúng tôi cài đặt thuật toán IEFIM, tiến hành chạy thực nghiệm so sánh với thuật toán EFIM và CSDL được lấy từ thư viện mở SPMF: An Java Open-Source Data Mining Library tại địa chỉ <http://www.philippe-fournier-viger.com/spmf/> [24]. Các thuật toán được thực hiện trên môi trường Java sử dụng hệ điều hành Windows 8.1, 64 bit, RAM 4 GB, CPU Core i3 M350.

Bảng 1. Bảng mô tả dữ liệu thực nghiệm chuẩn.

Loại dữ liệu	Số giao dịch	Số phần tử	Độ dài trung bình	Đánh giá
Accident	340183	468	33,8	Đặc
BMS-POS	59601	497	4,8	Thưa
Chess	3196	75	37	Rất đặc
Foodmart	67557	129	43	Thưa
Kosarak	990002	41270	8,1	Thưa
Retail	87943	16465	10,3	Thưa
T10I4D100K	100000	870	10,1	Thưa
T40I10D100K	100000	942	39,6	Thưa

Ngoài ra, các CSDL Retail, T10I4D100K, T40I10D100K được phát sinh ngẫu nhiên từ 1 đến 10 các giá trị: Độ hữu ích của từng phần tử và số lượng trong từng giao dịch, đặc điểm các bộ dữ liệu thực nghiệm chuẩn được mô tả tại bảng 1.

Chúng tôi chạy thực nghiệm trên các CSDL nêu trên và ghi lại thời gian thực hiện, số giao dịch được quét để thực hiện phép chiếu nhằm xây dựng vùng dữ liệu mới dùng mở rộng ứng viên và tính giá trị hữu ích.

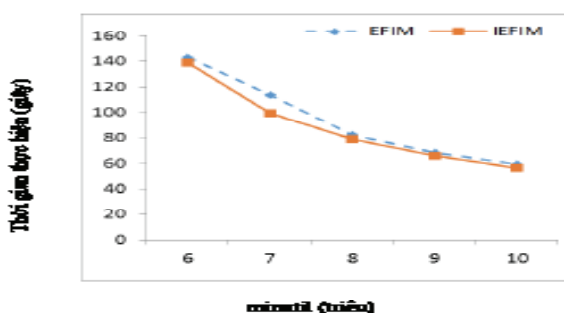


Hình 5. Đồ thị so sánh số lượng giao dịch.

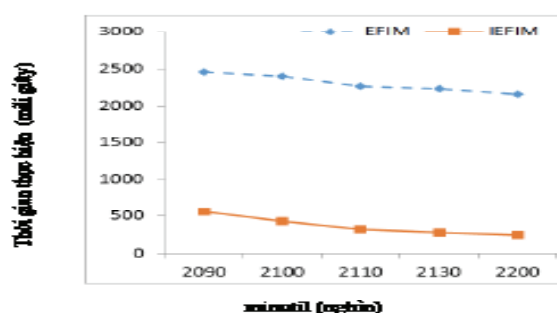
Từ kết quả thực nghiệm được thể hiện qua các đồ thị so sánh số lượng giao dịch tham gia phép chiếu tạo vùng dữ liệu để mở rộng ứng viên và tính giá trị hữu ích của tập ứng viên (hình 5) ta có nhận xét, khi áp dụng phương pháp chiếu ngược, thuật toán IEFIM giảm hẳn số giao dịch, giảm từ 9 (như T40I10D100K, hình 5H) đến 400 lần (như Kosarak, hình 5E) đối với loại CSDL được đánh giá thưa, và tỷ lệ này giảm dần đối với các loại dữ liệu được đánh giá dày và rất

đầy, cụ thể với Accident và Chess (hình 5A và 5C), số lượng giao dịch được quét giảm không đáng kể.

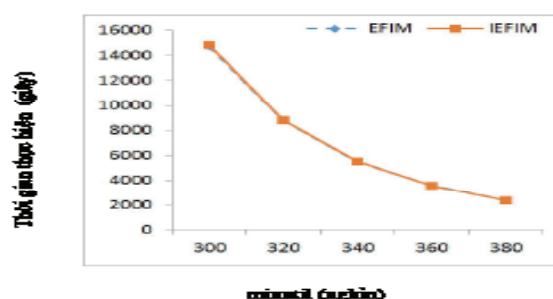
Về thời gian thực hiện, thuật toán IEFIM nhanh hơn hẳn EFIM trên CSDL thưa, giảm thời gian thực hiện từ 2 (Foodmart, hình 6D) đến 60 lần (Retail, hình 6F). Đối với CSDL đặc/rất đặc như Accident, Chess thì thời gian cải thiện không đáng kể (hình 6A và 6C).



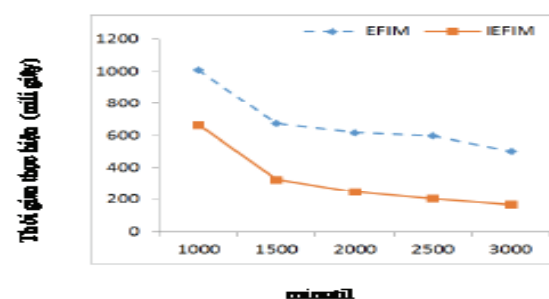
(A) Đồ thị so sánh thời gian trên CSDL Accident.



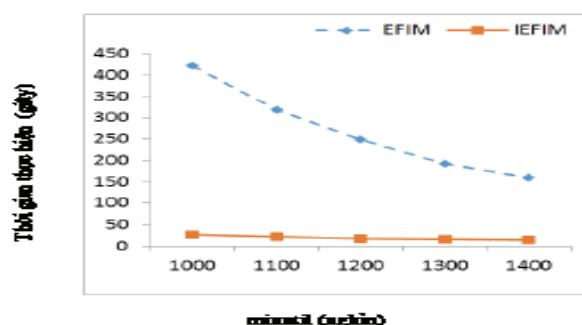
(B) Đồ thị so sánh thời gian trên CSDL RMS-POS.



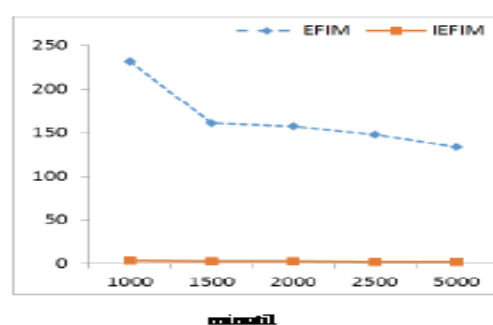
(C) Đồ thị so sánh thời gian trên CSDL Chess.



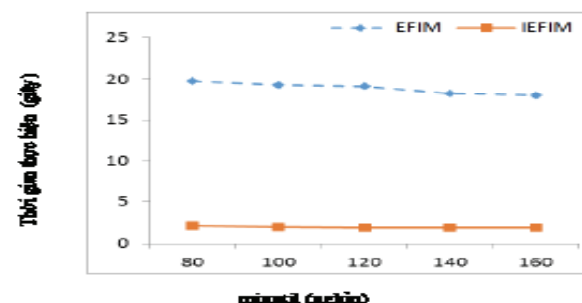
(D) Đồ thị so sánh thời gian trên CSDL Foodmart.



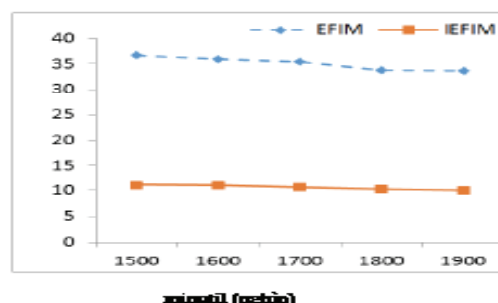
(E) Đồ thị so sánh thời gian trên CSDL Kosarak.



(F) Đồ thị so sánh thời gian trên CSDL Retail.



(G) Đồ thị so sánh thời gian trên CSDL T10I4D100K.



(H) Đồ thị so sánh thời gian trên CSDL T40I10D100K.

Hình 6. Đồ thị so sánh thời gian thực hiện.

Nguyên nhân: Hiệu quả của thuật toán IEFIM tập trung vào việc giảm tổng số lần các giao dịch được quét qua phép chiếu để tạo vùng dữ liệu mới phục vụ mở rộng ứng viên, nên khi tỷ lệ chênh lệch này không đáng kể thì hiệu quả thuật toán cải tiến không nhiều. Tốc độ thuật toán không được cải thiện nhiều do việc giảm số lượng giao dịch thừa đối với CSDL dày và rất dày không đáng kể nhưng chi phí tạo phép chiếu ngược lại tăng so với các loại dữ liệu khác. Kết quả so sánh về số lượng giao dịch cần xét và thời gian chạy thuật toán thể hiện ở đồ thị minh họa ở hình 5 và hình 6.

Kết luận và hướng phát triển

Trong bài báo này, chúng tôi đã giới thiệu giải pháp chiếu ngược P-set để tăng tốc độ khai phá tập hữu ích cao bằng cách hạn chế quét các số giao dịch thừa. Bằng thực nghiệm đã chứng minh được hiệu quả của P-set với dữ liệu thưa và cũng phù hợp với các môi trường dữ liệu kinh doanh trong thực tế được thể hiện như Foodmart. Với hiệu quả này, chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu để áp dụng vào các hướng khai phá khác tập hữu ích cao như khai phá HUI đóng, khai phá Top-k HUI... Ngoài ra, việc lai ghép nhiều kỹ thuật khác nhau để tăng tốc độ, giảm không gian tìm kiếm và không gian bộ nhớ cũng được chúng tôi quan tâm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong khuôn khổ đề tài mã số 102.05-2015.10. Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Agrawal, T. Imielinski, A.N. Swami (1993), "Mining association rules between sets of items in large databases", *Proceedings of the 1993 ACM SIGMOD International Conference on Management of Data*, Washington D.C., pp.207-216.
- [2] R. Agrawal, R. Srikant (1994), "Fast algorithms for mining association rules in large databases", *Proc. Int'l Conf. Very Large Data Bases*, pp.487-499.
- [3] M. Liu, J. Qu (2012), "High utility itemsets without candidate generation", *21st ACM International Conference on Information and Knowledge Management*, pp.55-64.
- [4] H. Yao, H.J. Hamilton, C.J. Butz (2004), "A foundational approach to mining itemset utilities from databases", *In Proc. SIAM Int'l Conf. Data Mining*, pp.482-486.
- [5] H. Yao, H.J. Hamilton (2006), "Mining Itemset Utilitied from Transaction Databases", *Data and Knowledge Engeneering*, **59(3)**, pp.603-626.
- [6] Y. Liu, W.K. Liao, A.N. Choudhary (2005), "A two-phase algorithm for fast discovery of high utility itemsets", *Proc. Pacific-Asia Conf. Knowledge Discovery and Data Mining*, pp.689-695.
- [7] C. Ahmed, S.K. Tanbeer, B.S. Jeong, Y.K. Lee (2009), "Efficient tree structures for high utility pattern mining in incremental databases", *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, **21(12)**, pp.1708-1721.
- [8] B. Le, H. Nguyen, T.A. Cao, B. Vo (2009), "A Novel Algorithm for Mining High Utility Itemsets", *Proceedings of 1st Asian Conference on Intelligent Information and Database Systems*, Quang Binh, Vietnam (IEEE press), pp.13-17.

[9] V.S. Tseng, C.W. Wu, B.E. Shie, P.S. Yu (2010), "Upgrowth: Anefficientalgorithm for high utility itemset mining", *Proc. ACM SIGKDD Int'l Conf. Knowledge Discovery and Data Mining*, pp.253-262.

[10] B. Le, H. Nguyen, B. Vo (2011), "An efficient strategy for mining high utility itemsets", *International Journal of Intelligent Information and Database Systems*, **5(2)**, pp.164-176.

[11] S. Zida, P. Fournier-Viger, J.C.W. Lin, C.W. Wu, V.S. Tseng (2015), "EFIM: A Highly Efficient Algorithm for High-Utility Itemset Mining", *Advances in Artificial Intelligence and Soft Computing*, Springer., pp.530-546.

[12] C.W. Wu, P. Fournier-Viger, P.S. Yu, V.S. Tseng (2011), "Efficient Mining of a Concise and Lossless Representation of High Utility Itemsets", *IEEE 11th International Conference on Data Mining*, pp.824-833.

[13] V.T. Tseng, C.W. Wu, P. Fournier-Viger, P.S. Yu (2015), "Efficient Algorithms for Mining the Concise and Lossless Representation of High Utility Itemsets", *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, **27(3)**, pp.726-739.

[14] C.W. Wu, B.E. Shie, V.T. Tseng, P.S. Yu (2012), "Mining top-K high utility itemsets", *KDD '12 Proceedings of the 18th ACM SIGKDD international conference on Knowledge discovery and data mining* , pp.78-86.

[15] V.T. Tseng, C.W. Wu, P. Fournier-Viger, P.S. Yu (2016), "Efficient Algorithms for Mining Top-K High Utility Itemsets", *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, **28(1)**, pp.54-67.

[16] C.J. Chu, V.S. Tseng, T. Liang (2008), "An efficient algorithm for mining temporal high utility itemsets from data streams", *Journal of Systems and Software*, **81(7)**, pp.1105-1117.

[17] Bai-En Shie, S. Yu Philip, V.S. Tseng (2012), "Efficient algorithms for mining maximal high utility itemsets from data streams with different models", *Expert Systems with Applications*, **39(17)**, pp.12947-12960.

[18] J.C.W. Lin, W. Gan, P. Fournier-Viger, T.P. Hong, V.T. Tseng (2016), "Efficient algorithms for mining high-utility itemsets in uncertain databases", *Knowledge-Based Systems*, **96**, pp.171-187.

[19] V.S. Tseng, B.E. Shie, C.W. Wu, P.S. Yu (2013), "Efficient algorithms for mining high utility itemsets from transactional databases", *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, **25(8)**, pp.1772-1786.

[20] K. Krishnamoorthy (2015), "Pruning strategies for mining high utility itemsets", *Expert Systems with Applications*, **42(5)**, pp. 2371-2381.

[21] M. Zaki (2000), "Scalable algorithms for association mining", *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, **12(3)**, pp.372-390.

[22] J. Han, J. Pei, Y. Yin, R. Mao (2004), "Mining frequent patterns without candidate generation: A frequent pattern tree approach", *Data Mining and Knowledge Discovery*, **8(1)**, pp.53-87.

[23] P. Fournier-Viger, C.W. Wu, S. Zida, V.T. Tseng (2014), "FHM: Faster High-Utility Itemset Mining using Estimated Utility Co-occurrence Pruning", *Proc. 21st International Symposium on Methodologies for Intelligent Systems (ISMIS 2014)*, Springer, pp.83-92.

[24] P. Fournier-Viger, A. Gomariz, T. Gueniche, A. Soltani, C.W. Wu, V.S. Tseng (2014), "SPMF: A java open-source pattern mining library", *The Journal of Machine Learning Research*, **15(1)**, pp.3389-3393.

Đề xuất mô hình khuyến nghị cộng tác mới cho mạng đồng tác giả dựa trên chỉ số cộng tác và tương quan

Phạm Minh Chuẩn^{1,2*}, Lê Hoàng Sơn³, Trần Đình Khang², Lê Thanh Hương²

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

³Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 11/9/2017; ngày chuyển phản biện 14/9/2017; ngày nhận phản biện 16/10/2017; ngày chấp nhận đăng 18/10/2017

Tóm tắt:

Trong bài báo này, các tác giả đề xuất một mô hình khuyến nghị cộng tác mới trên mạng đồng tác giả nhằm hỗ trợ các nhà nghiên cứu trong việc xác định các mối cộng tác đã có và tăng cường quan hệ hợp tác trong tương lai. Mô hình đề xuất dựa trên ý tưởng về cải tiến hệ tư vấn trong mạng đồng tác giả với hai chỉ số cộng tác và tương quan nhằm cải tiến hiệu năng khuyến nghị. Chỉ số cộng tác được xây dựng dựa trên liên kết giữa các tác giả và số bài báo đã viết trong quá khứ. Chỉ số tương quan được xác định từ việc phân tích chủ đề nội dung các bài báo thông qua phương pháp phân tích chủ đề LDA. Hệ sẽ khuyến nghị khả năng liên kết dựa trên ngưỡng đối với từng chỉ số tương quan và cộng tác. Hệ thống đề xuất được thử nghiệm và đánh giá trên mạng đồng tác giả được xây dựng từ tập các bài báo được đăng trên tạp chí “Biophysical Journal” từ năm 2006 đến 2017.

Từ khóa: Chỉ số cộng tác, chỉ số tương quan, hệ thống khuyến nghị, mạng cộng tác, phân tích chủ đề.

Chỉ số phân loại: 1.2

Mở đầu

Ngày nay, với sự phát triển của mạng internet đã giúp mọi người trên toàn thế giới dễ dàng kết nối thông qua các mạng xã hội như Facebook, Twitter..., đồng thời cũng làm bùng nổ thông tin được lưu trữ trên mạng, dẫn đến người dùng rất khó khăn trong việc tìm kiếm, lựa chọn thông tin phù hợp [1]. Hệ khuyến nghị hay hệ tư vấn (Recommender Systems) [2] là một giải pháp trợ giúp người dùng ra quyết định lựa chọn và tìm kiếm thông tin phù hợp trong thời gian ngắn. Hệ tư vấn có ý nghĩa đặc biệt quan trọng trong bối cảnh cách mạng công nghiệp 4.0 khi nhiều nhà (khoa học, doanh nghiệp, chính phủ, người dân) có thể kết nối với nhau thông qua một công thông tin. Khi đó hệ tư vấn đóng vai trò cầu nối, giúp gợi ý cho doanh nghiệp về những công nghệ lỗi phù hợp với đặc thù phát triển kinh tế do các nhà khoa học thiết kế, người dân cũng có thể tìm thấy các sáng chế, ý tưởng dựa trên việc đánh giá các sản phẩm phù hợp với nhu cầu thông qua cơ chế khuyến nghị trong hệ tư vấn. Trên mạng xã hội (chẳng hạn trên mạng Facebook), hệ tư vấn được thể hiện rõ ràng thông qua việc khuyến nghị người dùng trong việc xác định những người bạn cũ hoặc kết nối với những người bạn mới một cách nhanh chóng và hiệu quả. Trong tư vấn bán hàng trực tuyến (như trên Amazone), hệ tư vấn giúp xác định các mặt hàng phù hợp đối với sở thích người dùng. Còn rất nhiều ví dụ nữa minh họa tiềm năng ứng dụng của hệ tư vấn.

Trong bài báo này, chúng tôi quan tâm đến một ứng dụng cụ thể của hệ tư vấn trong việc tìm ra được nhóm hoặc những nhà khoa học phù hợp với mỗi người nghiên cứu (hay còn

gọi là bài toán mạng đồng tác giả). Mạng đồng tác giả giúp ích rất nhiều trong công việc, hợp tác cũng như công bố kết quả trên những tạp chí hoặc hội thảo uy tín của các nhà khoa học. Đây là bài toán được quan tâm nhiều trong nước và trên thế giới trong cộng đồng khoa học nói riêng và giúp hỗ trợ chuyển giao các tri thức cho cộng đồng nói chung. Ý nghĩa của hệ thống khuyến nghị được đề xuất nhằm tạo nền tảng cho các hệ thống hỗ trợ ra quyết định, giúp các nhà khoa học có thể dễ dàng tìm kiếm những người cộng tác trong khoa học có nhiều điểm tương đồng về các hướng nghiên cứu và tạo ra các mối cộng tác mới về khoa học.

Trong những năm gần đây, ngày càng có nhiều nhóm tiến hành nghiên cứu về việc tăng cường chất lượng dự báo trong hệ khuyến nghị cho mạng đồng tác giả, có thể kể đến những nghiên cứu tiêu biểu như của Yu và cs (2014), Makarov và cs (2016)... [1, 3-7]. Những nghiên cứu này đặt nền móng cho việc phát triển các hệ khuyến nghị cộng tác trên mạng đồng tác giả với mục đích chính là giúp các nhà nghiên cứu tăng cường cộng tác đã có và thiết lập những mối cộng tác với những nhà nghiên cứu mà chưa từng có mối cộng tác. Lopes và cs (2010) [2] đã đề xuất một mô hình khuyến nghị cộng tác với hai chỉ số cộng tác và tương quan để đưa ra khuyến nghị cho người dùng. Lee và cs (2011) [8] nghiên cứu mối tương đồng giữa các tác giả thông qua thông tin của các bài báo được công bố bởi họ như từ khóa đại diện và vị trí của tác giả trong bài báo. Phương pháp khuyến nghị dựa trên nội dung và lọc cộng tác dựa trên mối quan hệ trong mạng đồng tác giả đã được đề xuất kèm theo chiến lược lai ghép trong hệ khuyến nghị. Xia và cs (2014) [7] đề xuất phương pháp MVCWalker trong việc khuyến nghị những

*Tác giả liên hệ: Tel: 0983081120; Email: chuanpm@gmail.com

A approach for a new collaboration recommendation in co-authorship networks based on Global Cooperation and Global Correlation

Minh Chuan Pham^{1,2*}, Hoang Son Le³, Dinh Khang Tran², Thanh Huong Le²

¹Hung Yen University of Technology and Education

²Hanoi University of Science and Technology

³VNU University of Science

Received 11 September 2017; accepted 18 October 2017

Abstract:

In this paper, we propose a new collaboration recommendation in co-authorship networks to assist researchers in specifying existing research collaborations and strengthening them in the future. It is based on Global Cooperation and Global Correlation to further improve the recommendation performance. Global Cooperation relies on the connection between authors and their common research works. Global Correlation is determined through a topic modeling method, namely Latent Dirichlet Allocation (LDA). The proposed system determines the outcome based on specified thresholds for the Global Cooperation and Global Correlation. It is experimentally validated on a dataset of co-authorship networks published in the “Biophysical Journal” from 2006 to 2017.

Keywords: Collaborative networks, global cooperation, global correlation, recommendation system, topic modeling.

Classification number: 1.2

người cộng tác hữu hiệu nhất thông qua trọng số liên kết giữa các tác giả theo 3 yếu tố: Vị trí của tác giả trong bài báo, thời gian cộng tác gần nhất và số lần cộng tác. Ngoài các nghiên cứu tiêu biểu trên, còn nhiều nghiên cứu khác, tuy nhiên phần lớn ý tưởng chung là đề xuất mô hình hoặc phương pháp dự báo nhằm làm tăng cường các mối cộng tác đã có hoặc tạo ra các mối cộng tác mới phù hợp nhất.

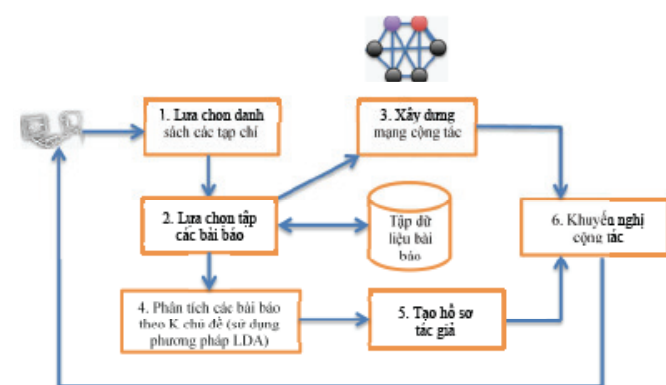
Trong bài báo này, chúng tôi đề xuất một mô hình khuyến nghị cộng tác mới trên mạng đồng tác giả dựa trên chỉ số cộng tác và tương quan. Mô hình này là cải tiến của mô hình trong nghiên cứu của Lopes và cs (2010) [2], cụ thể: 1) Đề xuất cách tính chỉ số cộng tác mới không những dựa trên số bài báo được viết chung bởi hai tác giả mà còn xem xét đến số lượng tác giả trong mỗi bài báo. Điều này

xuất phát từ đề xuất của Newman (2001) [5] trong việc tính trọng số liên kết giữa hai tác giả trong một bài báo; 2) Đưa ra phương pháp để xác định hồ sơ của mỗi tác giả dựa trên các bài báo mà họ đã viết thông qua phương pháp phân tích chủ đề, ví dụ Latent Dirichlet Allocation (LDA) [9] được sử dụng rất nhiều trong các lĩnh vực khai phá dữ liệu, phân lớp văn bản và trích rút thông tin...

Trong mô hình khuyến nghị mới, chỉ số cộng tác được xây dựng dựa trên liên kết giữa các tác giả và số bài báo đã viết trong quá khứ. Chỉ số tương quan được xác định từ việc phân tích chủ đề nội dung các bài báo thông qua phương pháp LDA. Hệ sẽ khuyến nghị khả năng liên kết dựa trên ngưỡng đối từng chỉ số tương quan và cộng tác. Hệ thống đề xuất được thử nghiệm và đánh giá trên mạng đồng tác giả được xây dựng từ tập các bài báo được đăng trên tạp chí “Biophysical Journal” từ năm 2006 đến 2017.

Đề xuất hệ thống khuyến nghị cộng tác trên mạng đồng tác giả

Trong mô hình khuyến nghị đề xuất, chúng tôi đưa ra công thức tính chỉ số cộng tác tổng thể (Global Cooperation) dựa trên loại trọng số liên kết [5]. Ngoài ra, đối với chỉ số tương quan tổng thể (Global Correlation) chúng tôi cũng đề xuất một cách xác định khác lấy ý tưởng từ Chuan và cs (2017) [3] áp dụng trong việc xây dựng các độ đo tương đồng dựa trên phương pháp LDA [9]. Mô hình tổng thể của hệ thống khuyến nghị cộng tác trên mạng đồng tác giả được thể hiện trong hình 1.



Hình 1. Mô hình tổng thể của hệ thống khuyến nghị cộng tác đề xuất.

Trong mô hình khuyến nghị cộng tác (hình 1), quá trình thực hiện sẽ diễn ra bởi 6 bước chính, gồm: 1) Lựa chọn danh sách các tạp chí để xây dựng mạng cộng tác thực hiện trong quá trình khuyến nghị; 2) Lựa chọn ra tập các bài báo trên các tạp chí đã chọn từ nguồn dữ liệu số lưu trữ thông tin của các bài báo trên mạng internet; 3) Xây dựng mạng cộng tác thông qua các tác giả được lựa chọn từ tập các bài báo nhận được trong bước 2, gồm liên kết giữa các tác giả viết chung bài, số bài báo viết chung và nội dung các bài báo; 4) Sử dụng phương pháp phân tích chủ đề LDA [9] để biểu diễn mỗi bài báo dưới dạng một véc tơ K chiều; 5) Tạo hồ

sơ cho các tác giả dựa trên công thức (8) (ở phần sau) dựa trên kết quả trong bước 4 để biểu diễn hồ sơ của mỗi tác giả là một véc tơ K chiều, được xác định bởi trung bình chung của tập véc tơ ứng với các bài báo mà mỗi tác giả đã viết; 6) Tính toán các chỉ số cộng tác theo công thức (2) và chỉ số tương quan theo công thức (7). Lựa chọn các tác giả dựa trên hai chỉ số cộng tác tổng thể và tương quan tổng thể để khuyến nghị.

Trong mô hình của Lopes và cs [2], hồ sơ của mỗi tác giả trong mạng cộng tác được sử dụng bởi hệ thống khuyến nghị được xây dựng dựa trên những thông tin có sẵn về các tác giả trong cơ sở dữ liệu bài báo và sự phân loại các bài báo của tác giả [10]. Bài báo này dựa trên một cách thức khác để xây dựng hồ sơ của các tác giả dựa trên phương pháp phân tích chủ đề [9].

Chỉ số cộng tác tổng thể dựa trên trọng số liên kết

Trong nghiên cứu của Lopes và cs (2010) [2], nhóm tác giả đã mô hình hóa một mạng xã hội (Social Network - SN) đối với quan hệ cộng tác a là một cặp: $SN_a = (N, E)$, trong đó N và E tương ứng là tập các đỉnh và tập các cạnh có hướng. Mỗi một cạnh $e \in E$ có dạng $\langle v_i, t, \omega, v_j \rangle$, trong đó cạnh có hướng từ v_i đến v_j ; t là ký hiệu kiểu cộng tác giữa v_i và v_j ; ω là trọng số tác động trên quan hệ cộng tác t nhận giá trị số trong khoảng (0, 1). Khi đó, chỉ số cộng tác tổng thể (ω_{t-Ca}) được tính theo công thức sau:

$$\omega_{t-Ca(v_i \rightarrow v_j)} = \frac{|v_j co_authorship|}{|v_i author|} \quad (1)$$

Trong đó: $\omega_{t-Ca(v_i \rightarrow v_j)}$ tương ứng là chỉ số cộng tác (trọng số từ $v_i \rightarrow v_j$ là khác với trọng số từ $v_j \rightarrow v_i$); $|v_j co_authorship|$ là số lần mà tác giả v_j đã cộng tác viết báo với tác giả v_i ; $|v_i author|$ tương ứng với tổng số bài báo mà tác giả v_i đã công bố.

Ngoài ra, nếu giá trị $\omega_{t-Ca(v_i \rightarrow v_j)}$ càng cao thì có nghĩa rằng mức độ liên quan (phù hợp) giữa v_j với v_i càng nhiều.

Trong bài báo này, ngoài xem xét số lượng bài báo mà hai tác giả đã từng cộng tác, chúng tôi còn dựa trên một loại trọng số được đề xuất trong nghiên cứu của Newman (2001) [5]. Ý nghĩa của loại trọng số này xuất phát từ một thực tế là mối liên kết giữa hai tác giả trong một bài báo phụ thuộc vào số lượng tác giả trong bài báo đó. Nghĩa là nếu số lượng tác giả trong một bài báo càng ít thì mức độ liên kết giữa các tác giả trong bài báo đó càng cao và ngược lại. Khi đó, chỉ số cộng tác tổng thể mà chúng tôi đề xuất được tính theo công thức sau:

$$\omega_{t-Ca(v_i \rightarrow v_j)} = \frac{1}{2} \left(\frac{|v_j co_authorship|}{|v_i author|} + \frac{\sum_{p \in P_j} \frac{1}{n_p - 1}}{\sum_{f \in P_i} \frac{1}{n_f - 1}} \right) \quad (2)$$

Trong đó, P_{ij} là tập các bài báo được viết chung bởi cả hai tác giả v_i và v_j ; P_i là tập các bài báo được viết bởi tác giả v_i .

Để minh họa cho công thức (2), chúng tôi xem xét một ví dụ giữa 3 tác giả u, v, z như sau: Giả sử tập bài báo của tác giả u là $P_u = \{p_1, p_2, p_3, p_4, p_5\}$ tương ứng với số lượng tác giả trong từng bài báo là $\{2, 2, 4, 3, 3\}$ và tập các bài báo được viết chung bởi hai tác giả u, v là $P_{uv} = \{p_1, p_2, p_3\}$ và tập các bài báo được viết chung bởi hai tác giả u và z là $P_{uz} = \{p_2, p_3, p_4\}$. Khi đó, theo công thức (1) chúng ta sẽ tính được mức độ cộng tác tổng thể là $\omega_{t-Ca(u \rightarrow z)} = \omega_{t-Ca(v \rightarrow z)} = 3/5 = 0,6$, khi áp dụng công thức (2) thì mức độ cộng tác tổng thể do chúng tôi đề xuất giữa u và z ; v và z sẽ được tính như biểu thức (3) và (4).

$$\omega_{t-Ca(u \rightarrow z)} = 0,6/2 + \frac{1}{2} \times \frac{\frac{1}{2-1} + \frac{1}{2-1} + \frac{1}{4-1}}{\frac{1}{2-1} + \frac{1}{2-1} + \frac{1}{4-1} + \frac{1}{3-1} + \frac{1}{3-1}} = 0,3 + \frac{6}{10} = 0,3 + \frac{7}{20} = 0,65 \quad (3)$$

$$\omega_{t-Ca(v \rightarrow z)} = 0,6/2 + \frac{1}{2} \times \frac{\frac{1}{2-1} + \frac{1}{4-1} + \frac{1}{3-1}}{\frac{1}{2-1} + \frac{1}{2-1} + \frac{1}{4-1} + \frac{1}{3-1} + \frac{1}{3-1}} = 0,3 + \frac{12}{20} = 0,3 + \frac{11}{40} = 0,575 \quad (4)$$

Kết quả tính được theo biểu thức (3) và (4) cho thấy, mức độ cộng tác giữa hai tác giả ngoài việc phụ thuộc vào số bài báo viết chung thì còn phụ thuộc vào số lượng tác giả trong mỗi bài báo mà hai tác giả đã viết chung. Nếu trong một bài báo, số lượng tác giả tham gia càng ít thì mức độ liên kết giữa các tác giả trong bài báo đó càng cao và ngược lại.

Chỉ số tương quan tổng thể dựa trên phân tích chủ đề LDA

Đối với khuyến nghị cộng tác, điều quan trọng nằm ở việc xác định được mối tương quan tổng thể giữa các tác giả. Mức độ tương quan tổng thể có thể được xác định thông qua mức độ khác biệt trên các lĩnh vực nghiên cứu. Trong nghiên cứu của Lopes và cs [2], nhóm tác giả đã đề xuất cách thức xác định mức độ tương quan tổng thể như công thức (5).

$$\text{global_correlation}(v_i, v_j) = \frac{\sum_{k=1}^n \omega_{Ra}(v_i, x_k) \times \omega_{Ra}(v_j, x_k)}{\sqrt{\sum_{k=1}^n (\omega_{Ra}(v_i, x_k))^2 \times \sum_{k=1}^n (\omega_{Ra}(v_j, x_k))^2}} \quad (5)$$

Trong đó, n là số lĩnh vực; $\omega_{Ra}(v_i, x_k)$ là trọng số ứng với lĩnh vực nghiên cứu x_k mà tác giả v_i đóng góp vào so với toàn bộ bài báo của tác giả v_i và được tính theo công thức (6).

$$\omega_{Ra}(v_i, x) = \frac{|v_i \text{author}_{research_area_x}|}{|v_i \text{author}|} \quad (6)$$

Với $|v_i \text{author}_{research_area_x}|$ là số bài báo mà tác giả v_i đăng trong lĩnh vực x .

Trong nghiên cứu của Lopes và cs (2010) [2], nhóm tác giả xác định lĩnh vực của một bài báo dựa trên một ontology được xây dựng sẵn. Điều này sẽ gặp khó khăn khi số lượng bài báo lớn, phân bố ở nhiều lĩnh vực khác nhau và việc xây dựng tập mẫu để huấn luyện cũng không dễ dàng. Trên thực tế có thể cùng một mảng nghiên cứu được phân vào các lĩnh vực khác nhau và một lĩnh vực nghiên cứu có thể được diễn đạt với các tên khác nhau. Để giải quyết vấn đề này, chúng tôi áp dụng phương pháp LDA [9]. LDA đã được áp dụng nhiều trong các lĩnh vực khai phá dữ liệu, phân lớp văn bản và trích rút thông tin... Chúng tôi sử dụng LDA để phân tích mỗi bài báo vào K chủ đề khác nhau, thông tin của mỗi bài báo được sử dụng để phân tích chủ đề bao gồm tên, các từ khóa và nội dung tóm tắt của bài báo với mong muốn xác định được lĩnh vực nghiên cứu của mỗi tác giả thông qua nội dung của các bài báo một cách chính xác nhất và có tính tương đồng cao về ngữ nghĩa thông qua phương pháp LDA.

Giả sử hai tác giả u, v có hai tập bài báo là $P_u = \{p_{u1}, \dots, p_{um}\}$ và $P_v = \{p_{v1}, \dots, p_{vn}\}$ (m, n nguyên dương), sau khi phân tích theo K chủ đề, chúng ta nhận được các véc tơ biểu diễn cho từng bài báo trong không gian K chiều như sau: $X_u = \{x_{u1}, \dots, x_{um}\}$ và $X_v = \{x_{v1}, \dots, x_{vn}\}$. Khi đó, mức độ tương quan tổng thể mà chúng tôi đề xuất được tính theo công thức (7).

$$\text{global_correlation}(u, v) = \frac{\sum_{i=1}^K x_u(i) \times x_v(i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^K (x_u(i))^2 \times \sum_{i=1}^K (x_v(i))^2}} \quad (7)$$

Trong đó, x_u và x_v là hai véc tơ trung bình chung được tính thông qua tập hai véc tơ X_u và X_v như công thức (8).

$$x_u(i) = \frac{\sum_{j=1}^m x_{uj}(i)}{m}, \quad i = \overline{1, K} \quad (8)$$

Khuyến nghị cộng tác

Hệ thống khuyến nghị cộng tác nhằm đưa ra những gợi ý giúp những cặp người dùng (tác giả) có thể đưa ra quyết định xem có nên hay không nên tăng cường mối cộng tác nghiên cứu dựa trên hai chỉ số cộng tác tổng thể và tương quan tổng thể [2].

Trong mô hình khuyến nghị cộng tác đề xuất, chúng tôi tập trung tăng cường cho những cặp tác giả đã từng có liên kết có chỉ số cộng tác thấp (nhỏ hơn một giá trị ngưỡng) nhưng lại có chỉ số tương quan tổng thể cao (lớn hơn một ngưỡng nào đó). Giả sử chúng ta có tập các tác giả đã cộng tác với tác giả u là P_u , khi đó tập các tác giả cần khuyến nghị cộng tác tăng cường với tác giả u được xác định như biểu thức (9) dưới đây.

$$RS(u) = \{v \in P_u : \omega_{t_Ca(u \rightarrow v)} \leq \alpha \text{ and } \text{global_correlation}(u, v) > \beta\} \quad (9)$$

Trong đó, các hằng số α, β được xác định thông qua thực nghiệm.

Minh họa hệ thống khuyến nghị cộng tác

Để minh họa cho mô hình khuyến nghị cộng tác đề xuất, chúng tôi tiến hành thử nghiệm một mạng đồng tác giả được xây dựng từ tập các bài báo được đăng trên tạp chí “Biophysical Journal” [11] từ năm 2006 đến 2017. Sở dĩ chúng tôi lựa chọn tập các bài báo đã đăng trên tạp chí này là do số lượng bài báo được công bố trong các năm từ 2006 đến 2017 đủ lớn và mỗi tác giả được mã hóa sẽ tránh việc nhầm lẫn về tên các tác giả vì có thể hai tác giả cùng tên viết tắt thì chưa chắc thuộc về cùng một tác giả. Tổng số bài báo thu được là 7.845, tổng số tác giả là 22.106 và tổng số liên kết là 72.186. Tuy nhiên, để đánh giá được mô hình khuyến nghị cộng tác đã đề xuất, chúng tôi xây dựng kịch bản thực nghiệm như sau:

(1) Xây dựng một đơn đồ thị vô hướng G , bao gồm 22.106 đỉnh (mỗi đỉnh là một tác giả), hai tác giả viết chung ít nhất một bài báo trong khoảng 2006-2017 thì sẽ có một cạnh nối giữa hai tác giả (đỉnh) đó.

(2) Xác định một thành phần liên thông lớn nhất của đồ thị G (tức một đồ thị con G' liên thông lớn nhất của G).

(3) Lựa chọn tập các tác giả chính là tập các đỉnh xuất hiện trong G' . Và chỉ lựa chọn tập các tác giả có số lượng bài báo từ năm 2006 đến 2017 lớn hơn 4, kết quả đã lựa chọn được 615 tác giả thỏa mãn điều kiện có số bài báo lớn hơn 4.

(4) Xây dựng tập dữ liệu để kiểm chứng mô hình khuyến nghị cộng tác. Gọi $T1 = [2006-2011]$ tập các năm từ 2006 đến 2011; và $T2 = [2012-2017]$; chúng tôi sử dụng tập các

bài báo xuất hiện trong những năm T1 để xây dựng mô hình khuyến nghị cộng tác; tập bài báo xuất hiện trong những năm T2 để kiểm chứng mô hình khuyến nghị cộng tác. Để đánh giá mức độ chính xác cho mô hình khuyến nghị cộng tác, chúng tôi lựa chọn ra tập các tác giả thỏa mãn điều kiện trong bước 3 và có cộng tác với ít nhất 14 tác giả trong những năm T1, đồng thời trong những năm T2 lại tiếp tục có mỗi cộng tác với ít nhất 4 tác giả đã từng cộng tác trong những năm T1. Ví dụ, giả sử tác giả A trong những năm T1 có mỗi cộng tác với 14 tác giả $\{A1, A2, A3, A4, A5, \dots, A14\}$, và trong những năm T2 lại tiếp tục cộng tác với 4 tác giả $\{A1, A2, A4, A5\}$ thì tác giả A sẽ được lựa chọn để đánh giá mức độ chính xác của mô hình khuyến nghị cộng tác. Với cách lựa chọn như vậy, chúng tôi đã lựa chọn được 65/615 tác giả dùng để đánh giá mô hình.

(5) Tổng số bài báo trong những năm T1 là 4.856, những bài báo này sẽ được sử dụng để phân tích theo K (trong bài báo này chúng tôi chọn $K = 50$) chủ đề (LDA [9]), làm cơ sở cho việc xây dựng hồ sơ tác giả và tính toán chỉ số tương quan tổng thể.

Chúng tôi sử dụng tiêu chí đánh giá độ bao phủ (Recall), độ chính xác (Precision) và F1-measure được xác định bởi các công thức từ (10) đến (12) để đánh giá mô hình khuyến nghị cộng tác.

$$\text{Recall} = \frac{|TP|}{|TP| + |FN|} \quad (10)$$

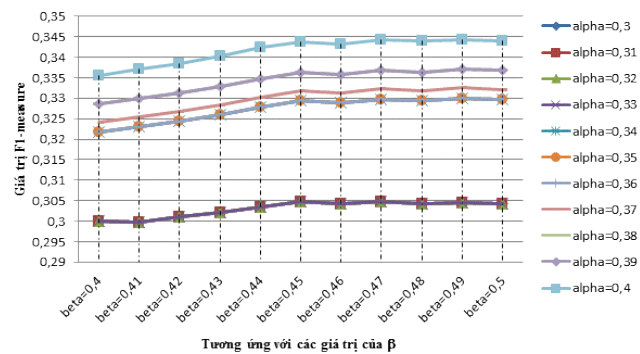
$$\text{Precision} = \frac{|TP|}{|TP| + |FP|} \quad (11)$$

$$\text{F1-measure} = \frac{2 * \text{Recall} * \text{Precision}}{\text{Recall} + \text{Precision}} \quad (12)$$

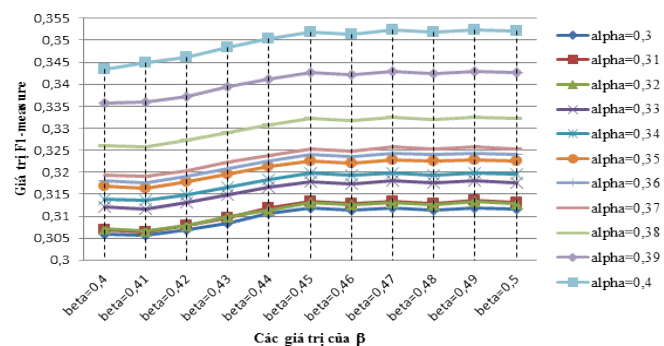
Trong đó, TP là tập tác giả được khuyến nghị cộng tác tăng cường là đúng; FN là tập các tác giả cộng tác tăng cường nhưng không được khuyến nghị cộng tác; FP là tập các tác giả được khuyến nghị cộng tác tăng cường nhưng không đúng.

Chúng tôi tiến hành thực nghiệm với hai trường hợp, gồm: 1) Sử dụng chỉ số cộng tác tổng thể do nhóm tác giả Lopes và cs [2] đã đề xuất trong biểu thức (1); 2) Sử dụng chỉ số cộng tác tổng thể do chúng tôi đề xuất trong biểu thức (2).

Đối với chỉ số tương quan tổng thể sử dụng theo công thức (7) do chúng tôi đề xuất. Do không có đủ dữ liệu mẫu để xây dựng một ontology về các lĩnh vực như nhóm tác giả Lopes và cs [2] đã thực hiện, nên chúng tôi không thể thực nghiệm theo chỉ số tương quan tổng thể trong biểu thức (5).

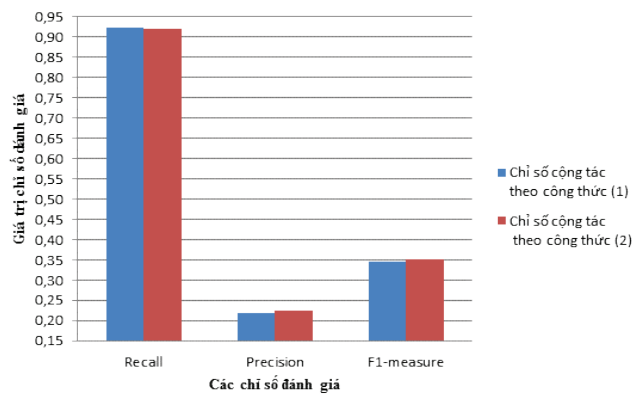


Hình 2. Kết quả trung bình chung của F1-measure đối với các giá trị ngưỡng α và β thực nghiệm trong trường hợp chỉ số cộng tác tính theo công thức (1).



Hình 3. Kết quả trung bình chung của F1-measure đối với các giá trị ngưỡng α và β thực nghiệm trong trường hợp chỉ số cộng tác tính theo công thức (2).

Để xác định được giá trị của α và β , chúng tôi đã tiến hành thực nghiệm với các giá trị khác nhau của $\alpha = \{0,3, 0,31, \dots, 0,4\}$ và $\beta = \{0,4, 0,41, \dots, 0,5\}$, kết quả F1-measure trung bình chung của 65 tác giả được biểu diễn trong hình 2 và hình 3 tương ứng với hai trường hợp thực nghiệm. Quan sát hình 2 và hình 3 chúng ta nhận thấy, giá trị trung bình chung F1-measure trong cả hai trường hợp đều đạt giá trị cao khi $\alpha = 0,4$ và $\beta \geq 0,45$, và F1-measure trung bình đạt lớn nhất khi $\alpha = 0,4$ và $\beta = 0,47$, các giá trị α, β tối ưu nhận được ứng với giá trị F1-measure lớn nhất thông qua chạy thực nghiệm lần lượt với các giá trị của α, β trong khoảng $(0, 1)$. Hình 4 cho biết giá trị trung bình của Recall, Precision và F1-measure trong cả hai trường hợp ứng với α, β tối ưu. Các giá trị trung bình của Recall, Precision và F1-measure trong trường hợp thứ 2 (sử dụng công thức (2) chỉ số cộng tác toàn phần do chúng tôi đề xuất) đều nhỉnh hơn so với trường hợp 1, cụ thể Precision đạt 0,225309 so với 0,218866 và F1-measure 0,352285 so với 0,344331, ngoài ra đối với giá trị Recall trong cả hai trường hợp đều khá cao và xấp xỉ nhau 0,922564 và 0,921026. Tuy kết quả cải thiện chưa nhiều nhưng có thể thấy việc áp dụng tính chỉ số cộng tác tổng thể theo công thức (2) cũng đã làm cho giá trị của chỉ số này mịn hơn (phân tách hơn), giúp việc lựa chọn các ứng cử viên khuyến nghị cộng tác thêm chính xác hơn.



Hình 4. Kết quả trung bình chung của Recall, Precision và F1-measure trong cả hai trường hợp.

Để so sánh một cách chi tiết hơn giá trị của chỉ số F1-measure đối với từng tác giả được thực hiện khuyến nghị cộng tác khi áp dụng chỉ số cộng tác theo công thức (1) và (2), chúng tôi đã liệt kê giá trị F1-measure của những tác giả có sự khác biệt khi áp dụng chỉ số cộng tác tổng thể theo công thức (1) và (2) trong bảng 1. Cụ thể, có 18/65 tác giả kết quả F1-measure nhận được có sự khác biệt, trong đó đối với chỉ số cộng tác theo công thức (2) có 15 tác giả nhận được giá trị F1-measure cao hơn so với công thức (1) và có 3 tác giả nhận được giá trị F1-measure thấp hơn so với công thức (1). Về tỷ lệ phần trăm cải thiện, đối với công thức (2) tỷ lệ cải thiện thấp nhất là 3,57% và cao nhất là 42,86%. Tuy nhiên, ba tác giả có giá trị F1-measure ứng với công thức (2) thấp hơn công thức (1) lần lượt chiếm tỷ lệ thấp hơn là 5, 25,93 và 18,18%.

Bảng 1. So sánh giá trị chỉ số F1-measure giữa chỉ số cộng tác theo công thức (1) và (2) ứng với từng tác giả được khuyến nghị.

STT	Id tác giả	Chỉ số cộng tác theo công thức (1)	Chỉ số cộng tác theo công thức (2)	Mức độ cải thiện của công thức (2) so với (1) (%)
1	2	0,421053	0,47619	13,10%
2	7	0,344828	0,357143	3,57%
3	16	0,333333	0,363636	9,09%
4	23	0,4	0,47619	19,05%
5	25	0,1	0,142857	42,86%
6	27	0,157895	0,15	-5,00%
7	31	0,705882	0,736842	4,39%
8	34	0,266667	0,352941	32,35%
9	36	0,285714	0,333333	16,67%
10	41	0,416667	0,434783	4,35%
11	43	0,296296	0,344828	16,38%
12	49	0,3	0,222222	-25,93%
13	50	0,105263	0,117647	11,76%
14	54	0,416667	0,434783	4,35%
15	55	0,428571	0,5	16,67%
16	56	0,428571	0,5	16,67%
17	63	0,333333	0,375	12,50%
18	64	0,333333	0,272727	-18,18%

Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã đề xuất một mô hình khuyến nghị cộng tác mới cho mạng đồng tác giả, nhằm trợ giúp các nhà nghiên cứu có cơ sở để quyết định xem mỗi cộng tác nào cần tăng cường hơn nữa. Mô hình mới dựa trên chỉ số cộng tác và chỉ số tương quan toàn phần nhằm tăng cường hiệu quả cho hệ thống khuyến nghị cộng tác. Kết quả thực nghiệm trên mạng đồng tác giả được xây dựng từ tập các bài báo được đăng trên tạp chí “Biophysical Journal” từ năm 2006 đến 2017 cho thấy, F1-measure đối với phương pháp đề xuất đạt giá trị cao khi $\alpha = 0,4$ và $\beta \geq 0,45$; F1-measure trung bình đạt lớn nhất khi $\alpha = 0,4$ và $\beta = 0,49$. Và giá trị trung bình chung F1-measure khi áp dụng chỉ số cộng tác với biểu thức (2) mà chúng tôi đề xuất là 0,35229 so với 0,34433 khi chỉ số cộng tác tính theo biểu thức (1).

Tuy nhiên, mô hình đề xuất còn nhiều tiềm năng để phát triển, chẳng hạn việc tính toán chỉ số tương quan tổng thể có thể xem xét thêm các yếu tố khác như: Lĩnh vực nghiên cứu đang quan tâm, địa chỉ... Do vậy, trong thời gian tới, chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu để đề xuất được mô hình khuyến nghị cộng tác hợp lý và hiệu quả hơn nữa để có thể áp dụng vào thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Q. Yu, C. Long, Y. Lv, H. Shao, P. He, Z. Duan (2014), “Predicting co-author relationship in medical co-authorship networks”, *PloS one*, **9**(7), e101214.
- [2] G.R. Lopes, M.M. Moro, L.K. Wives, J.P.M. De Oliveira (2010), “Collaboration recommendation on academic social networks”, *International Conference on Conceptual Modeling*, pp.190-199.
- [3] P.M. Chuan, C.N. Giap, L.H. Son, B. Chintan, T.D. Khang (2017), “Enhance Link Prediction in Online Social Networks Using Similarity Metrics, Sampling and Classification”, *Proceedings of the 4th International Conference on Information System Design and Intelligent Applications (INDIA)* (Accepted).
- [4] I. Makarov, O. Bulanov, L.E. Zhukov (2016), “Co-author Recommender System”, *International Conference on Network Analysis*, pp.251-257.
- [5] M.E. Newman (2001), “Scientific collaboration networks. I. Network construction and fundamental results”, *Physical review E.*, **64**(1), pp.16-31.
- [6] M. Pavlov, R. Ichise (2007), “Finding experts by link prediction in co-authorship networks”, *Proceedings of the 2nd International Conference on Finding Experts on the Web with Semantics*, pp.42-55.
- [7] F. Xia, Z. Chen, W. Wang, J. Li, L.T. Yang (2014), “Mvcwalker: Random walk-based most valuable collaborators recommendation exploiting academic factors”, *IEEE Transactions on Emerging Topics in Computing*, **2**(3), pp.364-375.
- [8] D.H. Lee, P. Brusilovsky, T. Schleyer (2011), “Recommending collaborators using social features and mesh terms”, *Proceedings of the Association for Information Science and Technology*, pp.1-10.
- [9] D.M. Blei (2012), “Probabilistic topic models”, *Communications of the ACM*, **55**(4), pp.77-84.
- [10] S. Loh, D. Lichtnow, T. Borges, G. Piltcher, M. Freitas (2006), “Constructing domain ontologies for indexing texts and creating users’ profiles”, *In Work. on Ontologies and Metamodeling in Software and Data Engineering, Brazilian Symp. on Databases, UFSC, Florianópolis*, pp.72-82.
- [11] <https://www.journals.elsevier.com/biophysical-journal/>, Accessed on 10/7/2017.

Nghiên cứu tổng hợp Ni-Doped MIL-53(Fe) và khả năng hấp phụ Rhodamine B trong môi trường nước

Bạch Long Giang, Nguyễn Hữu Vinh, Nguyễn Duy Trình*

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

Ngày nhận bài 21/8/2017; ngày chuyển phản biện 23/8/2017; ngày nhận phản biện 20/9/2017; ngày chấp nhận đăng 2/10/2017

Tóm tắt:

MIL-53(Fe) (Material of Institute Lavoisier) và Ni biến tính MIL-53(Fe) được tổng hợp thành công bằng phương pháp dung nhiệt ở 150°C trong 3 ngày. Cấu trúc vật liệu được đánh giá bằng các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 (BET). Kết quả phân tích XRD cho thấy tinh thể MIL-53(Fe) được hình thành ở cả hai mẫu biến tính và không biến tính. Kết quả phân tích SEM chỉ ra rằng, tinh thể mẫu MIL-53(Fe) biến tính và không biến tính với Ni có cấu trúc không đồng nhất với sự có mặt cả các tinh thể hình lục lăng có kích thước lớn và các tinh thể hình bát diện kích thước nhỏ, tuy nhiên mẫu MIL-53(Fe) biến tính có thêm các khe nứt trên bề mặt. Mẫu Ni biến tính MIL-53(Fe) có diện tích bề mặt rộng là 274 m²/g, thể tích lỗ xốp là 271.10⁻³ cm³/g và đường kính mao quản trung bình là 13 nm. Mẫu biến tính có khả năng hấp phụ Rhodamine B (RhB) lớn hơn so với mẫu không biến tính do diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn hơn.

Từ khóa: Khả năng hấp phụ, MIL-53(Fe), Ni biến tính MIL-53(Fe), Rhodamin B.

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Vật liệu tinh thể vi mao quản khung hữu cơ kim loại (MOFs) được hình thành do quá trình tự sắp xếp và liên kết giữa các cầu nối hữu cơ (linkers) với các ion kim loại hoặc các cụm tiểu phân kim loại (metal clusters) [1-3]. Trong vật liệu MOFs, các nút kim loại (Cr, Cu, Zn, Al, Ti, V, Fe) và các cầu nối hữu cơ (H₂BDC) tạo thành một hệ thống khung mạng không gian ba chiều, liên kết với hầu như toàn bộ các nguyên tử trên bề mặt bên trong, do đó đã tạo nên diện tích bề mặt và thể tích mao quản rất lớn. Trong khoảng 10 năm trở lại đây, MOFs được xem như là một lớp vật liệu rắn mao quản thế hệ mới bởi vì có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong các quá trình hấp phụ chọn lọc, phân tách các hỗn hợp khí (CO/CO₂), tàng trữ khí CO₂ để giảm thiểu tác động hiệu ứng nhà kính, tàng trữ H₂ trong chế tạo nhiên liệu sạch và pin nhiên liệu, làm vật liệu nhả chậm và dẫn truyền thuốc trong chế tạo được phẩm và điều trị y học, đặc biệt là làm chất xúc tác chọn lọc theo kích thước và cấu hình lập thể trong các phản ứng hữu cơ [4-6].

Một trong những vật liệu MOFs đã được các nhà khoa học ở Versailles (Pháp) tìm ra và được đặt tên là MIL-53(Fe). MIL-53(Fe) được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu Fe³⁺ là muối FeCl₃.6H₂O kết hợp với axit terephthalic trong môi trường dung môi là N,N-dimethylformamide (DMF) với tỷ lệ 1:1:280 và được kết tinh ở 150°C trong 15 giờ [7]. Sau khi kết tinh dung nhiệt thu được tinh thể màu nâu vàng có công thức Fe³(OH).[O₂C-C₆H₄-CO₂].nH₂O. Đặc tính đặc biệt của MIL-53(Fe) là khi tiếp xúc với không khí ẩm, các lỗ mao quản hấp phụ ngay lập tức các phân tử nước, do đó

cấu trúc của chúng bị thu nhỏ lại xung quanh các phân tử nước và kích thước phân tử của nó giảm đáng kể (gần 39%). Ngược lại, khi đun nóng để loại hết các phân tử nước, cấu trúc của chúng có thể khôi phục lại như ban đầu. Ta có thể hình dung đặc tính “hít thở” của vật liệu này là do chúng có thể co giãn để cố định và giải phóng các phân tử nước giống như sự hít thở không khí của lá phổi [8, 9]. Đây cũng là trở ngại lớn khi sử dụng MIL-53(Fe) làm vật liệu hấp phụ vì bề mặt riêng của MIL-53 nhỏ hơn rất nhiều so với các vật liệu họ MOFs khác.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp MIL-53(Fe) và Ni biến tính MIL-53(Fe) bằng phương pháp thủy nhiệt và nghiên cứu khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu này. Các mẫu tổng hợp được đánh giá bằng các phương pháp XRD, SEM và BET.

Thực nghiệm

MIL-53(Fe) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, theo công bố của Férey và cs [7]. Cụ thể, một hỗn hợp của FeCl₃.6H₂O, axit terephthalic (TPA) và DMF với tỷ lệ mol là 1:1:280 được cho vào trong ống teflon kín đặt trong autoclave bằng thép không gỉ, quá trình thủy nhiệt được tiến hành ở 150°C trong 3 ngày. Sau đó, hỗn hợp sau thủy nhiệt được làm nguội đến nhiệt độ phòng và được rửa nhiều lần với nước cất lần lượt thu được chất rắn có màu vàng. Bước tiếp theo, chất rắn được đun hồi lưu trong cồn tuyệt đối ở 80°C trong 24 giờ, sau đó lọc ngay hỗn hợp và rửa nhiều lần với nước cất để loại bỏ hết các chất không phản ứng ra khỏi hệ thống mao quản của vật liệu. Cuối cùng chất rắn được

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenduytrinh86@gmail.com

Synthesis of Ni-Doped MIL-53(Fe) and its adsorption capacity of Rhodamine B in aqueous solution

Long Giang Bach, Huu Vinh Nguyen, Duy Trinh Nguyen*
NTT Institute of High Technology, Nguyen Tat Thanh University

Received 21 August 2017; accepted 2 October 2017

Abstract:

MIL-53(Fe) and Ni-doped MIL-53(Fe) were successfully prepared using the solvothermal method at 150°C for 3 days. The as-synthesized samples were characterized by XRD, SEM, and BET. From XRD results, the fully crystallized MIL-53(Fe) materials were obtained in both undoped and doped samples. From SEM images, MIL-53(Fe) and Ni-doped MIL-53(Fe) were not so homogeneous with the coexistence of large hexagonal shaped crystals and small octahedral particles; however, the Ni-doped MIL-53(Fe) sample also exhibited long cracks on the surface of crystals. The surface area, pore volume, and pore width of the Ni-doped MIL-53(Fe) sample are 274 m²/g, 271.10⁻³ cm³/g, and 13 nm, respectively. Ni-doped MIL-53(Fe) exhibited a very high adsorption capacity of rhodamine B in aqueous solution in comparison with the bare MIL-53(Fe) sample due to larger surface area and higher pore volume.

Keywords: Adsorption capacity, MIL-53(Fe), Ni-doped MIL-53(Fe), Rhodamin B.

Classification number: 1.4

sấy khô ở 100°C trong 24 giờ. Ni-Doped MIL-53(Fe) được tổng hợp theo quy trình tương tự với quy trình tổng hợp MIL-53(Fe), hỗn hợp ban đầu có thêm Ni(NO₃)₂·6H₂O với tỷ lệ mol Ni/Fe là 0,3.

Cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X thực hiện trên máy D8 Advance Bruker, ống phát tia Röntgen với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ 1 đến 40°. Phương pháp SEM đo trên máy JSM 7401F. Phương pháp BET được thực hiện trên thiết bị TriStar 3000 V6.07 A.

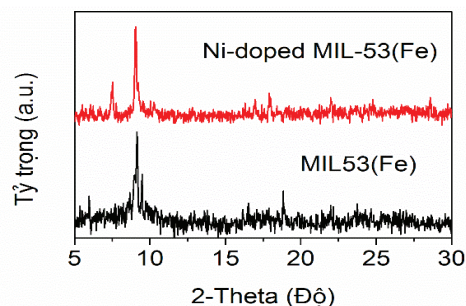
Khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu đã tổng hợp được đánh giá thông qua quá trình hấp phụ RhB. RhB được lựa chọn cho quá trình hấp phụ vì nó là một chất màu, ít bị ảnh hưởng bởi môi trường và bền trong điều kiện thường ở một thời gian dài (pH = 7). Quá trình thực nghiệm được tiến hành như sau: 30 mg vật liệu và 100 ml RhB nồng độ 20 mg/l được cho vào bình cầu đáy tròn đặt trong bể điều

hiệt giữ ở 30°C, hỗn hợp được khuấy trộn bằng khuấy từ với tốc độ là 400 vòng/phút, pH của hỗn hợp là 7. Cứ 20 phút 5 ml dung dịch được lấy ra, ly tâm lấy phần dung dịch sau đó được đưa đi xác định nồng độ RhB bằng máy quang phổ UV-Vis Lambda 35 ở bước sóng $\lambda = 554 \text{ nm}$. Ngoài ra, quá trình thí nghiệm được thực hiện trong bóng tối, cách ly không cho tiếp xúc với ánh sáng.

Kết quả và thảo luận

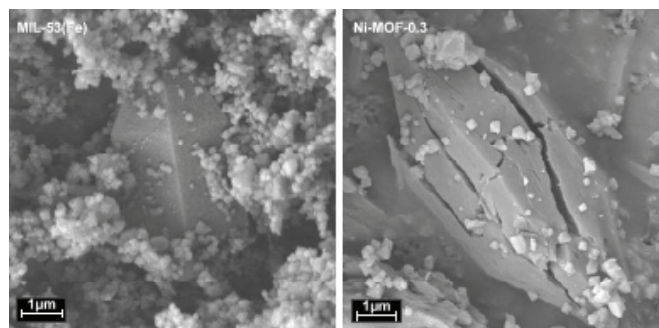
Kết quả đặc trưng cấu trúc vật liệu

Quan sát phổ XRD của mẫu MIL-53(Fe) và mẫu Ni biến tính MIL-53(Fe) được trình bày ở hình 1 cho thấy, cả hai mẫu đều xuất hiện các nhóm pic đặc trưng của vật liệu MIL-53(Fe) và trùng khớp với phổ XRD của MIL-53(Fe) được công bố trước đây [7, 10-12]. Kết quả này còn chỉ ra rằng, không có sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho các oxit của Fe và Ni ở cả hai mẫu.



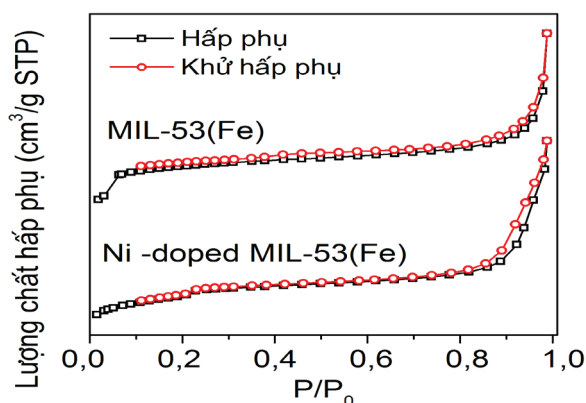
Hình 1. Phổ XRD của MIL-53(Fe) và Ni biến tính MIL-53(Fe).

Hình thái tinh thể của mẫu MIL-53(Fe) và mẫu Ni biến tính MIL-53(Fe) được thể hiện trên hình 2. Tinh thể MIL-53(Fe) không đồng nhất với sự có mặt cả các tinh thể hình lục lăng có kích thước lớn và các tinh thể hình bát diện kích thước nhỏ. Tương tự, với mẫu MIL-53(Fe) biến tính có sự xuất hiện của các tinh thể bát diện kích thước nano và tinh thể hình lục lăng nhưng tinh thể này có thêm các khe nứt trên bề mặt.



Hình 2. Ảnh SEM của MIL-53(Fe) và Ni biến tính MIL-53(Fe).

Cấu trúc mao quản của vật liệu cũng được khẳng định qua BET. Đường BET của các mẫu đã tổng hợp được trình bày trên hình 3. Quan sát hình 3 chúng tôi thấy, trong khoảng P/P_0 lớn ($> 0,4$), đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của MIL-53(Fe) có xuất hiện vòng trễ dạng IV (theo phân loại của IUPAC) đặc trưng cho loại vật liệu mao quản trung bình [7, 13]. Cũng qua phân tích BET cho thấy, trong khoảng P/P_0 nhỏ ($0,0-0,3$) lượng N_2 bị hấp phụ không lớn, chứng tỏ vật liệu MIL-53(Fe) có bề mặt riêng không lớn. Các vật liệu MOFs đã công bố thường có diện tích bề mặt rất cao. Nhưng theo kết quả trên thì MIL-53(Fe) lại có bề mặt riêng rất thấp. Giải thích cho vấn đề này, các nhà nghiên cứu cho rằng, bởi vì loại vật liệu này có hiệu ứng dẫn nở không gian, trong điều kiện của phương pháp đặc trưng hóa lý BET làm cho không gian mao quản của vật liệu này bị thu nhỏ lại [8, 9, 14]. Hơn nữa, việc sử dụng khí N_2 trong phương pháp đặc trưng hóa lý BET cũng là một trở ngại lớn cho việc các phân tử khí này đi qua hệ thống mao quản rất nhỏ của vật liệu. Một lý do nữa cũng có thể giải thích cho vấn đề này là trong quá trình tổng hợp, các chất hoạt động bề mặt, H_2 -DBC còn dư chưa được loại hết ở công đoạn lọc rửa đã che lấp mao quản của vật liệu. Diện tích bề mặt riêng của MIL-53(Fe) theo BET là $158 \text{ m}^2/\text{g}$, trong khi đó của mẫu Ni-doped MIL-53(Fe) là $274 \text{ m}^2/\text{g}$ (bảng 1). Kết quả này chỉ ra rằng, việc biến tính MIL-53 bằng Ni làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu, nguyên nhân có thể do Ni đi vào cấu trúc của MIL-53(Fe) đóng vai trò giống như thanh chống đỡ ngăn chặn hiện tượng giãn nở không gian (một trong những tính chất đặc trưng của loại vật liệu này). Cũng theo bảng 1, tuy đường kính trung bình của các lỗ xốp giữa hai vật liệu biến tính và không biến tính có sự khác biệt không đáng kể nhưng thể tích mao quản của mẫu biến tính lớn hơn gấp 5 lần mẫu không biến tính. Điều này cho thấy, mẫu biến tính có khả năng hấp phụ lớn hơn nhiều so với mẫu không biến tính.



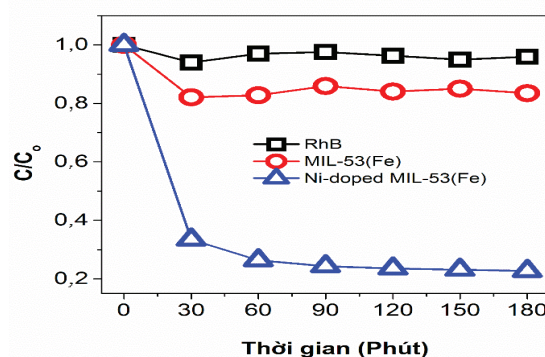
Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của mẫu MIL-53(Fe) biến tính và không biến tính.

Bảng 1. Tính chất vật lý của mẫu MIL-53(Fe) biến tính và không biến tính.

Tên mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Thể tích lỗ xốp ($10^{-3} \times \text{cm}^3/\text{g}$)	Đường kính lỗ xốp trung bình (nm)
MIL-53(Fe)	158	59	11
Ni-doped MIL-53(Fe)	247	271	13

Kết quả đánh giá khả năng hấp phụ

Hình 4 trình bày kết quả đánh giá khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu hấp phụ. Khi không có chất hấp phụ được sử dụng, độ giảm RhB không thay đổi, chứng tỏ RhB bền trong điều kiện tiến hành thí nghiệm hấp phụ, tuy nhiên, có sự chênh lệch nhỏ giữa các giá trị đo, có thể là do sai số của máy đo. Khi sử dụng mẫu MIL-53(Fe) làm chất hấp phụ ta thấy, nồng độ chất màu giảm khoảng 20% sau 30 phút tiến hành hấp phụ và giá trị này dao động nhẹ trong suốt 150 phút khuấy trộn tiếp theo. Đối với mẫu MIL-53(Fe) biến tính thì nồng độ giảm nhanh, lên tới hơn 70% chỉ sau 30 phút trong điều kiện khuấy trộn ở bóng tối. Cuối cùng, sau 180 phút khuấy trộn liên tục, nồng độ màu bị giảm lên tới 80%. Kết quả này chỉ ra rằng, mẫu MIL-53(Fe) biến tính có khả năng hấp phụ cao hơn rất nhiều (gấp 4 lần) mẫu không biến tính. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với phân tích ở trên, với diện tích bề mặt riêng lớn hơn và thể tích lỗ xốp lớn hơn do đó mà mẫu MIL-53(Fe) biến tính cho khả năng hấp phụ cao hơn.



Hình 4. Độ giảm độ màu của RhB theo thời gian sử dụng các vật liệu hấp phụ MIL-53(Fe) biến tính và không biến tính.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công Ni biến tính MIL-53(Fe) và đặc trưng cấu trúc mẫu vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp XRD, SEM và BET. Kết quả chỉ ra rằng, tinh thể mẫu MIL-53(Fe) biến tính và không biến tính với Ni có cấu trúc

không đồng nhất với sự có mặt cả các tinh thể hình lục lăng có kích thước lớn và các tinh thể hình bát diện kích thước nhỏ, tuy nhiên mẫu MIL-53(Fe) biến tính có thêm các khe nứt trên bề mặt. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt riêng của MIL-53(Fe) theo BET là 158 m²/g, trong khi đó của mẫu Ni-doped MIL-53(Fe) là 274 m²/g, do đó mẫu biến tính có khả năng hấp phụ RhB lớn hơn so với mẫu không biến tính.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Alhamami, H. Doan, C.H. Cheng (2014), "A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption", *Materials*, **7**, pp.3198-3250. doi:10.3390/ma7043198.
- [2] H.C. Joe Zhou, S. Kitagawa (2014), "Metal Organic Frameworks (MOFs)", *Chem. Soc. Rev.*, **43**, pp.5415-5418. doi:10.1039/C4CS90059F.
- [3] H.C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi (2012), "Introduction to metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, **112**, pp.673-674. doi:10.1021/cr300014x.
- [4] C. Janiak, J.K. Vieth (2010), "New Journal of Chemistry An international journal of the chemical sciences MOFs, MILs and more: Concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)", *New J. Chem.*, **3411**, pp.1144-1156. doi:10.1039/c0nj00275e.
- [5] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng (2014), "Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications", *Chem. Soc. Rev.*, pp.5594-5617. doi:10.1039/c4cs00078a.
- [6] F.X. Llabre, A. Corma, H. Garcia, D. Valencia, C. De Vera (2017), "Applications for Metal - Organic Frameworks as Quantum Dot Semiconductors", *J. Phys. Chem. C*, **111**, pp.80-85.
- [7] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guegan (2003), "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂) (M = Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53", *Chem. Commun.*, **24**, pp.2976-2977. doi:10.1039/B308903G.
- [8] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R.G. Bell, C. Mellot-draznieks (2008), "Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs: Structural Transformations of MIL-53(Cr) upon Thermal Activation and CO₂", *Angewandte Chemie.*, **47**, pp.8487-8491. doi:10.1002/anie.200803067.
- [9] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey (2002), "Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or Cr III (OH)-{O₂-C-C₆H₄-C₆H₄-O₂}-{HO₂-C-C₆H₄-CO₂-H} x ·H₂O y", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, pp.13519-13526. doi:10.1021/ja0276974.
- [10] J.J. Du, Y.P. Yuan, J.X. Sun, F.M. Peng, X. Jiang, L.G. Qiu, A.J. Xie, Y.H. Shen, J.F. Zhu (2011), "New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye", *J. Hazard. Mater.*, **190**, pp.945-951. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.029.
- [11] J.J. Du, Y.P. Yuan, J.X. Sun, F.M. Peng, X. Jiang, L.G. Qiu, A.J. Xie, Y.H. Shen, J.F. Zhu (2011), "New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye", *J. Hazard. Mater.*, **190**, pp.945-951. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.029.
- [12] N.D. Trinh, S.S. Hong (2015), "Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue Over MIL-53(Fe) Prepared Using Microwave-Assisted Process Under Visible Light Irradiation", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, pp.5450-5454. doi:10.1166/jnn.2015.10378.
- [13] Y. Zhang, et al. (2014), "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of MIL-53(Fe)-graphene hybrid materials", *RSC Adv.*, **4**, pp.7594-7600. doi:10.1039/c3ra46706f.
- [14] C. Zhang, L. Ai, J. Jiang (2015), "Graphene hybridized photoactive iron terephthalate with enhanced photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B under visible light", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54(1)**, pp.153-163. doi:10.1021/ie504111y.

Khảo sát sự có mặt các hợp chất Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) trong cá tại một số hồ thuộc khu vực Hà Nội

Phan Đình Quang¹, Phùng Thị Vĩ¹, Trần Thị Mai¹, Nguyễn Thúy Ngọc¹,
Trương Thị Kim¹, Đặng Lê Hoài Bảo², Phạm Hùng Việt¹, Lê Hữu Tuyền^{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

²Công ty TNHH LECO (Việt Nam)

Ngày nhận bài 5/9/2017; ngày chuyển phản biện 8/9/2017; ngày nhận bản biên 2/10/2017; ngày chấp nhận đăng 5/11/2017

Tóm tắt:

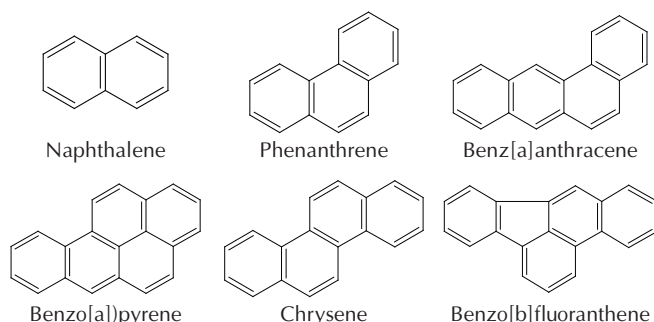
Các hợp chất Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) được biết đến là các hợp chất có độc tính liên quan đến bệnh ung thư và dị tật bẩm sinh ở trẻ sơ sinh. Trong nghiên cứu này, 24 hợp chất PAHs trong 25 mẫu mô cá được thu thập tại hồ Tây và hồ Yên Sở (Hà Nội) được chiết siêu âm bằng hỗn hợp dung môi hexane và diclormethane, làm sạch qua cột silica gel và xác định bằng thiết bị sắc ký khí hai chiều ghép nối khối phổ thời gian bay (GC×GC-TOF/MS). Các hợp chất PAHs được phát hiện trong tất cả các mẫu cá ở cả hồ Tây và hồ Yên Sở. Hiệu suất thu hồi đối với 24 hợp chất PAHs trung bình đạt 95,6% (dao động từ 67,29 đến 126%), giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng trung bình trong mẫu cá tương ứng là 0,6 ng/g và 2,06 ng/g. Tổng hàm lượng trung bình của 24 PAHs trong các mẫu cá thu thập tại hồ Yên Sở và hồ Tây tương ứng là 168,04 ng/g (dao động từ 82,26 đến 268,74 ng/g) và 116,73 ng/g (dao động từ 6,93 đến 346,5 ng/g) trọng lượng khô. Kết quả nghiên cứu cho thấy, các hợp chất PAHs trong mẫu cá phân bố không đồng đều giữa các khu vực nghiên cứu.

Từ khóa: Cá, hồ Tây, hồ Yên Sở, PAHs.

Chỉ số phân loại: 1.4

Giới thiệu

PAHs là nhóm các hợp chất hữu cơ gồm hai hay nhiều vòng hydrocarbon thơm liên kết với nhau (hình 1) [1]. PAHs thường tồn tại ở dạng hỗn hợp, có thể gồm hơn 100 hợp chất khác nhau. Ở dạng tinh khiết, PAHs có thể rắn, xuất hiện không màu, màu vàng chanh hoặc màu xanh nhạt.



Hình 1. Cấu tạo của một số PAHs.

Một số nghiên cứu đánh giá độc tính cho thấy, PAHs có những ảnh hưởng xấu đến sức khỏe trên các động vật thí nghiệm. Các nghiên cứu trên động vật cho thấy, chuột bị phơi nhiễm với 308 ppm PAHs (đặc biệt là benzo[a]pyrene) trong thực phẩm trong 10 ngày gây ra dị tật bẩm sinh. Chuột

phơi nhiễm với 923 ppm benzo[a]pyrene trong thực phẩm nhiều tháng gây ra các tổn thương gan và máu [2-4]. Các độc tính này là do tác động lên gen thụ thể hydrocarbon thơm (aryl hydrocarbon receptor_AhR) [5]. Đã có một số nghiên cứu trên thế giới tìm thấy hàm lượng PAHs trong mẫu gan và máu của một số loại cá [6-8]. Một số công trình nghiên cứu trên thế giới cũng chỉ ra rằng, sự có mặt của hợp chất PAHs trong thực phẩm như rau củ, thịt lợn, thịt bò, sữa và các sản phẩm hải sản [9-11].

PAHs được hình thành từ nhiều nguồn khác nhau, chủ yếu từ quá trình đốt cháy không hoàn toàn các hợp chất hữu cơ như than đá, dầu, gỗ, rác thải hay các hợp chất hữu cơ như thuốc lá và thịt cháy [12] và gia tăng trong thế kỷ XX [13]. PAHs được phát tán trực tiếp vào khí quyển, ở cả dạng khí và dạng hạt, sự vận chuyển trong không khí của PAHs trở thành chất gây ô nhiễm toàn cầu [14]. PAHs được tìm thấy trong môi trường không khí, nước và đất, chúng xuất hiện trong không khí và liên kết vào phần tử bụi như cát sa và tích tụ trong nước, đất hoặc trầm tích.

Tại Hà Nội, một số nghiên cứu gần đây cho thấy sự có mặt của các hợp chất PAHs trong bụi từ khí thải của các phương tiện giao thông [15]. PAHs cũng đã được tìm thấy trong nước và trầm tích của một số sông chảy trong thành phố này [9, 16]. Từ đây cho thấy, các loài sinh vật sống

*Tác giả liên hệ: Tel: 0936577566; Email: lehuutuyen@gmail.com

Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in several fish species collected from some lakes in Hanoi area

Dinh Quang Phan¹, Thi Vi Phung¹, Thi Mai Tran¹, Thuy Ngoc Nguyen¹, Thi Kim Truong¹, Le Hoai Bao Dang², Hung Viet Pham¹, Huu Tuyen Le^{1*}

¹Research Centre for Environment Technology and Sustainable Development, VNU University of Science

²Leco (Vietnam) Company Limited

Received 5 September 2017; accepted 5 November 2017

Abstract:

Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) has been known as the compound with toxicity effects related to skin, lung, bladder, liver and stomach cancers; this has been proven in laboratory animals. In this study, 24 PAHs in 25 fish samples collected from West lake and Yen So lake, Hanoi city was extracted by ultrasound with the hexane and diclometane mix solvent, cleaned up through silicagel column, and detected using two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOF/MS). PAHs was detected in all fish samples collected from West lake and Yen So lake. The mean recovery performance of 24 PAHs was 95.6% (from 67.29% to 126%), and the limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) in samples were 0.6 ng/g and 2.06 ng/g, respectively. The average concentration of PAHs in fish samples collected from Yen So lake and West lake was 168.04 ng/g (ranging from 82.26 to 268.74 ng/g) and 116.73 ng/g (ranging from 6.93 to 346.5 ng/g) dry weight, respectively. The results of this study showed that the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish was inhomogeneous in distribution between these study areas.

Keywords: Fish, PAHs, West lake, Yen So lake.

Classification number: 1.4

trong môi trường nước tại khu vực này có nguy cơ phơi nhiễm các hợp chất PAHs. Tại Việt Nam nói chung và khu vực Hà Nội nói riêng chưa có nghiên cứu xác định sự có mặt của các hợp chất PAHs đối với mẫu cá được nuôi thả, đặc biệt trong khu vực thành phố. Kết quả khảo sát hiện trường của chúng tôi cho thấy, hồ Tây và hồ Yên Sở là hai hồ lớn nhất thuộc khu vực nội thành Hà Nội hiện đang được sử dụng để nuôi thả thủy sản, mỗi năm khai thác hàng chục tấn cá cung cấp cho người dân sử dụng trong bữa ăn hàng ngày. Một số loại cá phổ biến ở đây là cá chép, cá mè, cá trôi và cá rô phi được khai thác đánh bắt quanh năm. Xuất phát từ hiện trạng trên, chúng tôi tiến hành nghiên cứu phân tích và đánh giá sự có mặt cũng như hàm lượng của các hợp chất PAHs trong cá tại các khu vực hồ Tây và hồ Yên Sở (Hà Nội), sử dụng phương pháp chiết siêu âm và xác định bằng thiết bị sắc ký khí hai chiều ghép nối đầu dò khối phổ thời gian bay (GC×GC-TOF/MS).

Vật liệu và phương pháp

Hóa chất, thiết bị

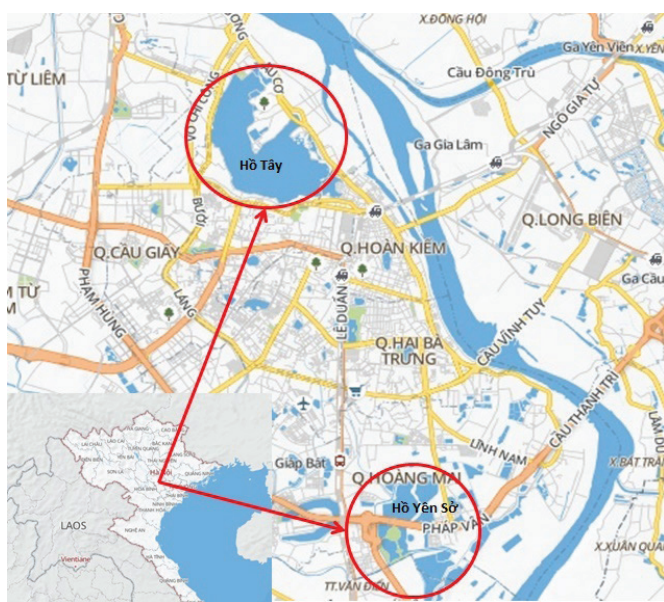
Toàn bộ hóa chất được sử dụng cho phân tích PAHs đều thuộc loại tinh khiết dùng cho phân tích sắc ký khí. Dung môi acetone, n-hexane và diclometane được mua từ Merck (Đức). Hỗn hợp của 24 hợp chất chuẩn PAHs bao gồm naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fluh), pyrene (Pyr), benzo[c]phenanthrene (BcPh), cyclopenta[c,d]pyrene (CPP), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (Chy), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[j]fluoranthene (BjF), 7,12-dimethylbenzo[a]anthracene (DMBA), benz[a]pyrene (BaP), benzo[e]pyrene (BeP), 3-methylchloranthrene (MCA), indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IDP), dibenz[a,h]anthracene (DBA), benzo [g,h,i] perylene (BgP), dibenzo[a,h]pyrene (DBaP), dibenzo[a,i]pyrene (DPaiP), dibenzo[a,l]pyrene (DPalP) nồng độ 10 µg/ml được mua từ Phòng thí nghiệm Wellington (Canada). Hỗn hợp chất chuẩn được sử dụng để lập đường chuẩn có nồng độ trong khoảng từ 1 đến 200 ng/ml. Hỗn hợp các chất chuẩn đồng hành sử dụng để kiểm soát chất lượng gồm naphthalene (Nap-d8), acenaphthylene (Acy-d8), phenanthrene (Phe-d10), anthracene (Ant-d10), fluoranthene (Fluh-d10), pyrene (Pyr-d10), benzo[a]anthracene (BaA-d12), benz[a]pyrene (BaP-d12), benzo[g,h,i]perylene (BgP-d12), dibenzo[a,i]pyrene (DPaiP-d14) nồng độ 10 µg/ml được mua từ Phòng thí nghiệm Wellington (Canada). Chrysene (Chy-d12) nồng độ 10 µg/ml cũng được mua từ Phòng thí nghiệm này và được sử dụng làm chất nội chuẩn cho các PAHs ở trên.

Các thiết bị chuyên dụng dùng cho phòng thí nghiệm như cân phân tích độ chính xác 10⁻⁴ (Shimadzu, Nhật Bản), máy đông khô (Alpha 1-4 LD plus, Christ, Đức), máy siêu âm (Transsonic T700H, Elma, Đức), hệ cô quay chân không (R210-Buchi, Buchi, Thụy Sĩ), bộ cô mẫu nitơ (MGS

2200, Eeyla, Nhật Bản) và hệ thống thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ thời gian bay GC×GC-TOF/MS (Pegasus 4D, LECO, Mỹ). Ống nghiệm thủy tinh chia vạch 15 ml, cột làm sạch thủy tinh chia vạch 30 ml, bình cầu thủy tinh 250 ml, lọ thủy tinh tiêm mẫu 1,5 ml, ống đông thủy tinh, bông thủy tinh, pipet thủy tinh và một số dụng cụ thủy tinh khác.

Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

25 cá thể cá của một số loại cá nước ngọt bao gồm cá chép, mè, trôi, rô phi, trê và cá vàng sinh sống ở hồ Tây thuộc quận Tây Hồ và hồ Yên Sở thuộc quận Hoàng Mai, thành phố Hà Nội được đánh bắt bằng phương pháp kéo lưới và chọn ngẫu nhiên. Cá được cho vào thùng nhựa đựng nước hồ nơi lấy mẫu, súc không khí giữ cá sống và vận chuyển về phòng thí nghiệm. Mẫu cá được xác định chiều dài và cân nặng. Cá được chuẩn bị trước khi xử lý bằng cách tách các mô, xay nhuyễn và đông thể bằng máy xay mẫu (Philips, Ấn Độ), sau đó mẫu được đông khô ở nhiệt độ -50°C trong 48 giờ. Mẫu sau khi chuẩn bị xong được gói vào giấy bạc đã rửa bằng nước và tráng với dung môi axeton, n-hexan. Các dụng cụ thí nghiệm sau mỗi lần sử dụng được tráng rửa bằng nước deion, aceton và n-hexan để tránh nhiễm chéo. Tất cả các mẫu sau quá trình chuẩn bị được cho vào túi díp và bảo quản ở nhiệt độ -22°C chờ phân tích.



Hình 2. Bản đồ lấy mẫu cá trong nghiên cứu.

Nhìn chung, các địa điểm khu vực lấy mẫu phù hợp với nghiên cứu đại diện cho khu vực khảo sát. Hồ Tây và hồ Yên Sở là hai khu vực hồ lớn nhất thành phố Hà Nội. Hồ Tây có diện tích hơn 500 hecta nằm ở phía tây bắc trung tâm thành phố. Hồ Tây là nơi chứa nước thải khu vực dân sống xung quanh hồ với mục đích sử dụng là môi trường cảnh quan, điều tiết nước mưa và nuôi cá. Tại đây, các hoạt động nuôi cá và khai thác sử dụng làm thực phẩm cho người

dân khu vực Hà Nội diễn ra quanh năm. Đối với hồ Yên Sở, với diện tích khoảng 173 hecta gồm hệ thống 5 hồ lớn thông với nhau qua các kênh đào. Nước thải đô thị từ các con sông Kim Ngưu, Sét và Tô Lịch từ trung tâm thành phố Hà Nội chảy vào hồ Yên Sở qua các đập tràn. Một bộ phận nước thải của sông Kim Ngưu được xử lý qua hệ thống nhà máy xử lý nước thải Yên Sở đổ ra hồ Yên Sở. Tuy nhiên, hệ thống đập tràn được thiết kế để khi lượng nước sông Kim Ngưu dâng lên, nước sẽ chảy qua đập tràn đi vào hồ mà không qua xử lý. Hồ Yên Sở ngoài mục đích điều hòa lượng nước thải còn được người dân sử dụng nuôi cá và bán cho các tiểu thương tại khu vực chợ cá Yên Sở. Như vậy, cả hai khu vực nghiên cứu đều là những hồ lớn chứa nước thải và là nơi nuôi cá làm thực phẩm cho con người nên có nguy cơ tích lũy các hợp chất độc hại phát thải từ nhiều nguồn khác nhau trong thành phố và nguy cơ cao phơi nhiễm đến con người.

Phân tích mẫu

Hàm lượng các hợp chất PAHs trong các mẫu cá phân tích sử dụng phương pháp chiết siêu âm và đo bằng thiết bị sắc ký khí kết nối khối phổ thời gian bay (GC×GC-TOF/MS) được phát triển và tối ưu dựa vào công bố của Monret và Conte, Tạp chí Separation Science, 2002 [17]. Cân 2 g mẫu cá đã được đông khô trước đó bằng thiết bị đông khô ở -50°C trong 48 giờ. Thêm 50 μl hỗn hợp chất chuẩn đồng hành nồng độ 2 $\mu\text{g/ml}$ và thực hiện chiết mẫu với 20 ml dung môi hexan và diclometan (50/50, v/v) bằng thiết bị rung siêu âm trong 30 phút. Mẫu được cô quay chân không (R210-Buchi, Buchi, Thụy Sĩ) về 3 ml và tiếp tục làm khô về 1 ml bằng dòng thổi khí nitơ trước khi chuyển sang bước làm sạch. Nhồi cột bằng silicagel cùng với hỗn hợp dung môi hexane/diclometane (50/50, v/v) để ổn định cột, 10 ml hexane/diclometane (50/50, v/v) được cho chảy qua để làm sạch cột. Rửa giải các hợp chất PAHs bằng 30 ml hỗn hợp dung môi hexane/diclometane (50/50, v/v). Phần dung môi rửa giải được cô quay chân không về 3 ml trước khi chuyển sang ống nghiệm thủy tinh 15 ml. Thêm 50 μl chất nội chuẩn chrysen - d12 và làm khô về 1 ml bằng thổi dòng khí nitơ, sau đó dung dịch chiết được chuyển sang lọ thủy tinh bơm mẫu tự động GC 1,5 ml.

Các hợp chất PAHs trong mẫu cá sau khi xử lý được đo bằng thiết bị sắc ký khí kết nối khối phổ thời gian bay (GC×GC-TOF/MS). 2 μl dịch chiết được bơm vào hệ thống GC×GC-TOF/MS gồm hệ sắc ký khí hai chiều (7890A, Agilent, Mỹ) kết nối với detector khối phổ thời gian bay (Pegasus 4D, LECO, Mỹ). 24 hợp chất PAHs được tách bằng cột tách DBX5 (SGE, Anh), chiều dài 60 m, đường kính 0,25 mm, lớp phủ 0,25 μm với pha động là khí heli tinh khiết 99,999%. Tốc độ dòng khí 1,5 ml/phút, chương trình nhiệt độ bắt đầu với 60°C giữ trong 1 phút, tăng dần đến 200°C trong 15 phút, sau đó tăng lên 220°C trong 3 phút và giữ 3 phút, tiếp tục tăng lên 260°C trong 10 phút và giữ 5 phút, sau đó tăng lên đến 290°C trong 10 phút, giữ 3 phút

và kết thúc ở 320°C trong 3 phút, giữ 15 phút ở nhiệt độ này. Các PAHs được quét với nhiệt độ nguồn ion và giao diện được duy trì tương ứng là 230°C và 310°C. Các chất PAHs được ghi nhận bởi detector bằng các mảnh phổ đặc trưng và thời gian lưu riêng biệt. Tỷ lệ khối lượng điện tích của ion được xác định thông qua phép đo thời gian bay của ion đã được gia tốc với một điện trường nhờ nguồn bắn phá ion. Các tín hiệu được chuyển vào máy tính để lưu trữ và xử lý bằng phần mềm chuyên dụng của hãng sản xuất (Chroma TOF® V3.34, LECO, Mỹ).

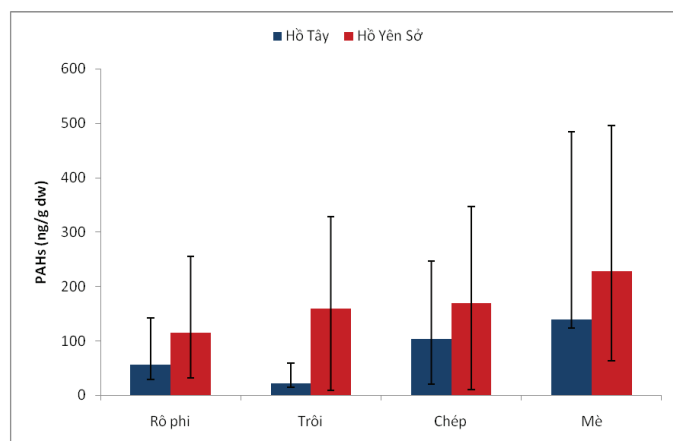
Kiểm soát chất lượng

Với mỗi mẻ thí nghiệm 9 mẫu, chúng tôi phân tích đồng thời 1 mẫu trắng và 1 mẫu thêm 50 µl dung dịch chuẩn 1 ppm. Hiệu suất thu hồi đối với 24 hợp chất PAHs trung bình đạt 95,6% (dao động từ 67,29 đến 126%). Xác định giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL): Lấy nồng độ cao hơn giới hạn phát hiện trên máy (IDL) 10 lần, thêm chuẩn vào nền mẫu cá và thực hiện quá trình phân tích giống như trên. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) trong các mẫu phân tích tương ứng là 0,03 ng/g và 0,1 ng/g.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Hàm lượng các hợp chất PAHs trong mẫu cá

Kết quả nghiên cứu cho thấy, các hợp chất PAHs trong các mẫu cá thu thập tại hồ Yên Sở có xu hướng cao hơn hồ Tây (hình 3). Cụ thể, tổng hàm lượng trung bình các hợp chất PAHs trong hồ Yên Sở và hồ Tây tương ứng là 168,04 ng/g (dao động từ 82,26 đến 268,74 ng/g) và 116,73 ng/g (dao động từ 6,93 đến 346,5 ng/g). Điều này được giải thích là do hồ Yên Sở chứa nước thải của thành phố Hà Nội từ các con sông Tô Lịch, Kim Ngưu, sông Sét và Sông Lừ; trong khi đó hồ Tây chỉ chứa nước thải sinh hoạt từ dân cư và nhà hàng ven hồ. Từ đó có thể thấy rằng, sự tích lũy các hợp chất PAHs trong các loại cá sinh sống phụ thuộc vào môi trường xung quanh.



Hình 3. So sánh tổng hàm lượng trung bình các hợp chất PAHs trong cá tại hồ Tây và hồ Yên Sở.

Quá trình thu thập mẫu tại khu vực hồ Yên Sở không thấy cá trê và cá vàng sinh sống. Tuy nhiên, đối chiếu kết quả phân tích PAHs trong các loại cá chép, cá mè, trôi và rô phi cho thấy tổng hàm lượng trung bình của 24 hợp chất PAHs trong cá hồ Yên Sở cao hơn trong hồ Tây từ 1,6 đến 7,2 lần (trung bình 3,13 lần). Các công trình nghiên cứu của Esther Boll và cộng sự (2008), Nguyễn Thanh Thảo và cộng sự (2016) cũng cho thấy sự có mặt PAHs tại một số điểm trên sông Nhuệ, Tô Lịch, Lừ, Kim Ngưu [9, 16]. Theo khảo sát của chúng tôi, các sông này đều có nhánh chảy tràn vào hồ điều hòa Yên Sở. Do đó, sự phơi nhiễm PAHs từ môi trường nước vào các loại cá sinh sống tại đây có nguy cơ tích lũy PAHs nhiều hơn hồ Tây là khu vực hồ kín với sự tiếp nhận nước thải chủ yếu từ khu vực xung quanh.

Kết quả nghiên cứu cho thấy cá nuôi thả tại khu vực Hồ Tây và hồ Yên Sở bị ô nhiễm bởi 24 hợp chất PAHs. Trong đó, sự tích lũy các hợp chất PAHs trong các loại cá không đồng đều. Hàm lượng PAHs cao nhất trong mẫu cá mè với tổng hàm lượng trung bình là 183,17 ng/g, tiếp theo là cá trê với 174,11 ng/g, cá vàng là 168,09 ng/g và cá chép là 128,92 ng/g. Các loại cá trong nghiên cứu có chứa hàm lượng các hợp chất PAHs thấp hơn gồm cá rô phi là 91,05 ng/g, thấp nhất là cá trôi với hàm lượng các hợp chất PAHs là 90,52 ng/g (bảng 1). Kết quả nghiên cứu chỉ ra sự tích lũy PAHs tập trung nhiều ở các loài cá có kích thước lớn hơn cho thấy sự tích lũy các hợp chất PAHs tăng theo trọng lượng cơ thể. Điều này có thể do các loại cá lớn cần một lượng thức ăn lớn hơn và thời gian sinh sống lâu hơn sẽ tiếp nhận một lượng PAHs lớn từ môi trường sinh sống.

Bảng 1. Tổng hàm lượng trung bình các hợp chất PAHs trong cá.

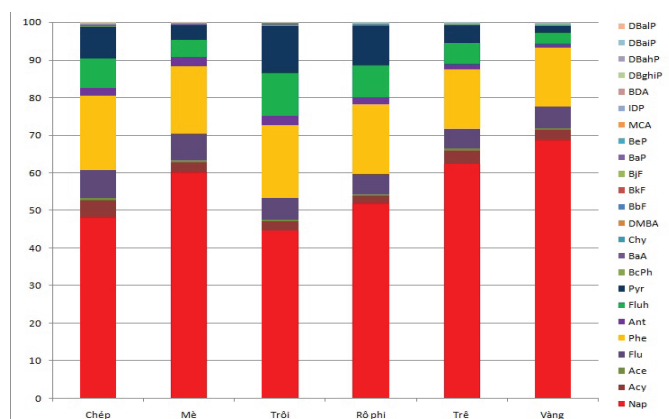
Loại cá	Vị trí	Chiều dài trung bình (cm)	Chiều rộng trung bình (cm)	Khối lượng trung bình (g)	Tổng hàm lượng PAHs trung bình (ng/g)
Cá chép	Hồ Tây	38,67	9,83	884	102,67
Cá chép	Hồ Yên Sở	42,67	15,83	1389,67	168,3
Cá mè	Hồ Tây	47	13,33	1493	138,53
Cá mè	Hồ Yên Sở	43,67	12,5	972,67	227,82
Cá trôi	Hồ Tây	34,33	12	897,67	21,93
Cá trôi	Hồ Yên Sở	29,67	8	346,33	159,1
Cá rô phi	Hồ Tây	21,07	7,5	176,33	56,52
Cá rô phi	Hồ Yên Sở	23	8	218,67	114,07
Cá trê	Hồ Tây	45,25	16,3	1885	171,85
Cá vàng	Hồ Tây	37,5	14,2	875	168,09

Hiện nay chưa có các quy định về lượng PAHs trong thực phẩm thịt cá nuôi trồng và đánh bắt từ tự nhiên. Một số sản phẩm đóng gói, thịt hun khói và các sản phẩm từ thịt hun khói, cá hun khói và các sản phẩm từ cá hun khói và một số sản phẩm khác được quy định ở một số nước trên thế giới như Ủy ban châu Âu EC số 1881/2006, của Brazil RDC số 281/2003 và Tiêu chuẩn quốc gia Trung Quốc về an toàn thực phẩm GB2762-2012. Các quy định này tập trung vào benzo[a]pyrene và tổng bốn chất PAHs gồm benzo[a]anthracene,

chrysene, benzo[b]fluoranthene và benzo[a]pyrene. Kết quả nghiên cứu này cho thấy nồng độ benzo[a]pyrene và tổng bốn chất PAHs trong mẫu cá thu thập tại khu vực Hà Nội trung bình tương ứng là 0,12 ng/g (dao động từ dưới giới hạn phát hiện - 0,82 ng/g) và 1,24 ng/g (dao động từ 0,16-2,49 ng/g).

Sự phân bố PAHs trong cá

Kết quả nghiên cứu cho thấy các hợp chất PAHs phổ biến trong cá chủ yếu là naphthalene (trung bình 55,99%), phenanthrene (trung bình 19,03%), pyren (trung bình 7,12%), flouranthene (trung bình 6,77%), fluorene (trung bình 6,06%) (hình 4).



Hình 4. Sự phân bố của các hợp chất PAHs trong cá ở Hồ Yên Sở và hồ Tây.

Một số nghiên cứu khác về PAHs trong các mẫu cá cũng cho kết quả tương đồng với nghiên cứu này. Nghiên cứu của Vives và cộng sự cho thấy, các PAHs ít vòng như phenanthrene, florence ở một lượng cao hơn so với các PAHs nhiều vòng hơn tích lũy trong mẫu cá [6]. Điều này cho thấy các PAHs có ít vòng với phân tử lượng nhỏ có thể dễ dàng xâm nhiễm vào các loài cá sinh sống khu vực này.

Kết luận

Công trình nghiên cứu bước đầu khảo sát sự có mặt của 24 hợp chất PAHs trong một số loại cá thu thập từ hồ Tây và hồ Yên Sở. Nhìn chung, kết quả cho thấy hàm lượng các hợp chất PAHs trong các mẫu cá trung bình là 137,26 ng/g (dao động từ 6,93 đến 346,5 ng/g). Trong đó, các PAHs tập trung chủ yếu ở các loại cá có kích thước lớn hơn như chép, cá mè, cá trê, cho thấy liều lượng tích lũy PAHs có chiều hướng phụ thuộc vào liều lượng thức ăn tiêu thụ của các loại cá tại khu vực nghiên cứu. Nhìn chung, mẫu cá thu thập tại hồ Yên Sở có sự tích lũy các hợp chất PAHs cao hơn hồ Tây, kết quả này được cho rằng có thể có sự ô nhiễm ở hồ Yên Sở do tập trung nước thải từ các khu vực sông Sét, Lừ, Kim Ngưu và Tô Lịch cao hơn hồ Tây. PAHs tích lũy trong các mẫu cá chủ yếu là naphthanene (trung bình 55,99%), phenanthrene (trung bình 19,03%), pyrene (trung bình 7,12%), flouranthene (trung bình 6,77%), fluorene (trung bình 6,06%). Nghiên cứu này cho thấy, cần thiết tiến hành mở rộng nghiên cứu về hiện trạng

ô nhiễm cũng như sự tích lũy của các hợp chất PAHs trong các loài cá được nuôi ở các khu vực khác thuộc địa bàn Hà Nội nói riêng và Việt Nam nói chung.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên qua đề tài mã số TN.16.27 và Đại học Quốc gia Hà Nội qua đề tài mã số QG.16.11. Các tác giả cũng xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ của các đồng nghiệp tại Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD) trong quá trình thực hiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.H. Neilson (1998), "PAHs and Related Compounds", *The Handbook of Environmental Chemistry*, **3**(J), pp.1-54.
- [2] A. Knafla, K.A. Phillipps, R.W. Brecher, S. Petrovic, and M. Richardson (2006), "Development of a dermal cancer slope factor for benzo[a]pyrene", *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **45**(2), pp.159-168.
- [3] T. Shimada (2006), "Xenobiotic-metabolizing enzymes involved in activation and detoxification of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons", *Drug Metab. Pharmacokinet*, **21**(4), pp.257-276.
- [4] Z. Andrysik, et al. (2011), "Activation of the aryl hydrocarbon receptor is the major toxic mode of action of an organic extract of a reference urban dust particulate matter mixture: The role of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Mutat. Res. - Fundam. Mol. Mech. Mutagen.*, **714**(1-2), pp.53-62.
- [5] M. Machala, J. Vondráček, L. Bláha, M. Ciganek, and J. Neča (2001), "Aryl hydrocarbon receptor-mediated activity of mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons determined using in vitro reporter gene assay", *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, **497**(1-2), pp.49-62.
- [6] I. Vives, J.O. Grimalt, P. Fernández, and B. Rosseland (2004), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish from remote and high mountain lakes in Europe and Greenland", *Sci. Total Environ.*, **324**(1-3), pp.67-77.
- [7] K. Mittendorf, et al. (2010), *Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Aliphatic Hydrocarbons in Fish by GC-MS/MS*, Thermo Scientific, Method: 51991.
- [8] S. Wretling, A. Eriksson, G.A. Eskhult, and B. Larsson (2010), "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish", *J. Food Compos. Anal.*, **23**(3), pp.264-272.
- [9] E.S. Boll, J.H. Christensen, and P.E. Holm (2008), "Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment, soil, and water spinach from Hanoi, Vietnam", *J. Environ. Monit.*, **10**(2), pp.261-269.
- [10] E.O. Nwaichi and S.A. Ntorgbo (2016), "Assessment of PAHs levels in some fish and seafood from different coastal waters in the Niger Delta", *Toxicol. Reports*, **3**, pp.167-172.
- [11] J. Pulkrabova, et al. (2016), "Relationship between atmospheric pollution in the residential area and concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in human breast milk", *Sci. Total Environ.*, **562**, pp.640-647.
- [12] K. Howsam, M. Jones (1998), "Sources of PAHs in the environment", *PAHs and Related Compounds*, Springer Verlag, pp.137-174.
- [13] S. Fernandez, R. Takahashi, F. Liu, Z. Steward, R. Stein (2000), "The Drosophila shark tyrosine kinase is required for embryonic dorsal closure", *Genes Dev.*, **14**, pp.604-614.
- [14] D. Mackey and F. Wania (1996), "Tracking the distribution of persistent organic pollutant", *Environ. Sci. Technol.*, **30**(9), pp.39A-396A.
- [15] L.H. Tuyen, et al. (2014), "Aryl hydrocarbon receptor mediated activities in road dust from a metropolitan area, Hanoi-Vietnam: Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and human risk assessment", *Sci. Total Environ.*, **491-492**, pp.246-254.
- [16] N.T. Thảo, D.T. Hạnh, và N.Q. Trung (2016), "Đánh giá hàm lượng PCBs, PAHs, sterol trong nước sông tại Hà Nội và TP Hồ Chí Minh bằng phần mềm AIQS-DB tích hợp trên GCMS", *Tạp chí Hóa học*, **54**(5), tr.555-560.
- [17] S. Moret and L.S. Conte (2002), "A rapid method for polycyclic aromatic hydrocarbon determination in vegetable oils", *J. Sep. Sci.*, **25**, pp.96-100.

Mô hình vận tốc sóng địa chấn (V_p , V_s , V_p/V_s) khu vực bậc thang thủy điện sông Đà

Cao Đình Trọng¹, Thái Anh Tuấn¹, Đinh Quốc Văn¹,
Cao Đình Triều^{2*}, Lê Văn Dũng¹, Nguyễn Đắc Cường¹

¹Viện Vật lý Địa cầu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

²Viện Địa vật lý ứng dụng, Liên hiệp các Hội KH&KT Việt Nam

Ngày nhận bài 14/8/2017; ngày chuyển phản biện 18/8/2017; ngày nhận phản biện 25/9/2017; ngày chấp nhận đăng 29/9/2017

Tóm tắt:

Trong khuôn khổ bài báo này, các tác giả sử dụng phương pháp cắt lớp sóng địa chấn nông tính toán vận tốc sóng P (V_p), vận tốc sóng S (V_s) và tỷ số V_p/V_s khu vực bậc thang thủy điện sông Đà. Kết quả cho thấy:

- Vận tốc sóng P (V_p) và sóng S (V_s) tăng dần theo độ sâu: Từ $V_p = 5,3-5,9$ km/s và $V_s = 2,9-3,4$ km/s tại 2 km đến $V_p = 5,8-6,3$ km/s, $V_s = 3,4-3,9$ km/s tại 15 km. Trong khi đó, tỷ số vận tốc V_p/V_s biến động trong giới hạn từ 1,64 đến 1,74 và ít thay đổi theo độ sâu.
- Động đất kích thích vùng đập Sơn La xảy ra tại nơi có giá trị tỷ số $V_p/V_s = 1,67-1,69$, trong phạm vi nguồn Mường La - Bắc Yên và một đoạn nguồn sông Đà, nơi liên thông với hồ chứa.
- Ngày 20/8/2014 đã xảy ra trận động đất kích thích cấp độ mạnh 4,0 tại vùng đập Sơn La. Đây chưa phải là cấp độ mạnh lớn nhất vì theo dự báo thì nguy cơ động đất kích thích lớn nhất tại đây có thể đạt 5,0-5,1.

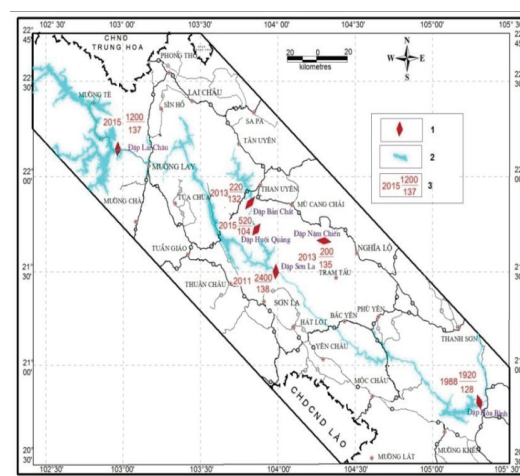
Từ khóa: Bậc thang thủy điện sông Đà, đập thủy điện Sơn La, động đất kích thích, tỷ số vận tốc V_p/V_s , vận tốc sóng P (V_p), vận tốc sóng S (V_s).

Chỉ số phân loại: 1.5

Mở đầu

Lưu vực sông Đà là nơi có biểu hiện hoạt động động đất mạnh nhất lãnh thổ Việt Nam [1]. Tính đến hết năm 2016 đã có 326 động đất cấp độ mạnh (M , magnitude) trên 3,0 ghi nhận được tại khu vực này, trong đó: Hai trận động đất cấp độ mạnh $M = 6,7-6,8$; 36 trận động đất trước năm 1976 có cấp độ mạnh lớn hơn 4,0 (chủ yếu theo tài liệu lịch sử và điều tra trong nhân dân); 288 trận động đất xảy ra từ năm 1976 đến 2015 (M lớn hơn 3,0). Đáng chú ý là trận động đất tại Tuần Giáo năm 1983 có $M = 6,7$ [1-3]. Trong khi đó, chỉ tính riêng trên dòng chính sông Đà và các nhánh chính đổ vào sông Đà đã có tới 6 nhà máy thủy điện thuộc vào loại lớn nhất Việt Nam đang hoạt động: Hòa Bình, Sơn La, Lai Châu, Nậm Chiếu, Bản Chát và Huội Quảng (hình 1). Chính vì vậy, vấn đề nghiên cứu động đất và động đất kích thích phục vụ vận hành an toàn các nhà máy thủy điện tại khu vực này là cấp thiết và có ý nghĩa khoa học, nhân văn sâu sắc.

Nghiên cứu mô hình vận tốc sóng địa chấn trên cơ sở tài liệu động đất: Vận tốc sóng dọc (hay còn gọi là sóng P),



Hình 1. Các nhà máy thủy điện có công suất trên 200 MW khu vực bậc thang thủy điện sông Đà.

Chú giải: 1 - Đập thủy điện và ký hiệu tên đập: (1) Hòa Bình, (2) Sơn La, (3) Lai Châu, (4) Huội Quảng, (5) Bản Chát, (6) Nậm Chiếu; 2 - Vùng hồ; 3 - Thông số nhà máy thủy điện: Số nguyên trước phân số (ví dụ: 2015) là năm tích nước lên cao trình tối đa, số nguyên trên gạch (ví dụ: 1200) là công suất hoạt động tối đa của nhà máy (MW), số nguyên dưới gạch ngang (ví dụ: 137) là chiều cao (m) đập thủy điện.

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

Seismic wave velocity models (Vp, Vs, and Vp/Vs) in the area of Da River ladder of hydroelectric dams

Dinh Trong Cao¹, Anh Tuan Thai¹, Quoc Van Dinh¹,
Dinh Trieu Cao^{2*}, Van Dung Le¹, Duc Cuong Nguyen¹

¹Institute of Earth Physics, VAST

²Applied Geophysical Institute, VUSTA

Received 14 August 2017; accepted 29 September 2017

Abstract:

In this paper, the authors had used the seismic tomography method for determining the P-wave velocity (Vp), S-wave velocity (Vs), and the Vp/Vs ratio in the Da River ladder of hydroelectric dams. The study results have shown that:

- The Vp and Vs are increasing in compliance with the depth: from Vp = 5.3-5.9 km/s and Vs = 2.9-3.4 km/s at the depth of 2 km to Vp = 5.8-6.3 km/s and Vs = 3.4-3.9 km/s at the depth of 15 km. Meantime, the value of the Vp/Vs ratio changes in the range from 1.64 to 1.74 and remains unchanged with the depths.
- The triggered earthquakes in the Son La dam region occurred in the area where has the value of Vp/Vs ratio from 1.67 to 1.69, within the scope of the Muong La - Bac Yen seismic source and the part of Da River source, where have been connected with the reservoir.
- The triggered earthquake occurred at 20th August, 2014 in the Son La dam region had the magnitude of 4.0 (M4.0). This earthquake is not the largest one because it is forecasted that the maximum magnitude of triggered evident occurrence at this place can reach the value of 5.0-5.1.

Keywords: Da River ladder of hydroelectric dams, P-wave velocity (Vp), Son La dam, S-wave velocity (Vs), triggered earthquake, Vp/Vs ratio.

Classification number: 1.5

Vp; vận tốc sóng ngang (hay còn gọi là sóng S), Vs và tỷ số Vp/Vs là cần thiết. Nó phản ánh đặc trưng cấu trúc vỏ trái đất, môi trường sinh chấn và nâng cao hiệu quả nghiên cứu dự báo động đất. Kết quả nghiên cứu mô hình vận tốc sóng P thạch quyển, manti Việt Nam và Đông Nam Á đã chứng minh được tính ưu việt trong nghiên cứu kiến tạo và địa động lực [4, 5]. Tại khu vực lòng hồ thủy điện sông Tranh 2, phương pháp cắt lớp sóng địa chấn nông (xác định giá trị Vp, Vs và Vp/Vs) đã được áp dụng và cho phép dự báo khu vực có nguy cơ xảy ra động đất kích thích [6].

Trong khuôn khổ bài báo này, các tác giả tiến hành:

1/ Xác định các giá trị Vp, Vs và tỷ số Vp/Vs toàn khu vực bậc thang thủy điện sông Đà;

2/ Chi tiết hóa mô hình vận tốc sóng địa chấn tại vùng đập thủy điện Sơn La nhằm dự báo khu vực có nguy cơ xảy ra động đất kích thích.

Đây là những kết quả mới nhất đạt được của đề tài “Nghiên cứu thiết lập mạng trạm quan trắc động đất và đánh giá động đất kích thích hồ chứa trên hệ thống bậc thang thủy điện sông Đà”, mã số: ĐTDLCN.27/15. Khu vực nghiên cứu được minh họa trong hình 1.

Cơ sở phương pháp luận của bài toán nghiên cứu mô hình sóng địa chấn dựa trên tài liệu động đất

Trong bài toán nghiên cứu mô hình sóng địa chấn (hay còn gọi là cắt lớp sóng địa chấn - seismic tomography), những thông số về thời gian truyền sóng địa chấn P, S từ các trận động đất ra môi trường xung quanh được sử dụng. Tại các trạm địa chấn, sau khi một trận động đất xảy ra, sau một khoảng thời gian thì trên các băng địa chấn của từng trạm sẽ xác định được thời điểm đầu tiên đến của các sóng địa chấn. Trong nghiên cứu cấu trúc, người ta quan tâm đến sóng khối (sóng dọc P, sóng ngang S) [4-9]. Hai loại sóng khối này truyền xuyên qua lòng đất, khúc xạ qua các môi trường vật chất khác nhau hoặc phản xạ tại các ranh giới của môi trường trước khi trở lại mặt đất. Sóng P có thể truyền qua tất cả các môi trường trong lòng đất tương tự như sóng âm, còn sóng S chỉ có thể truyền qua môi trường rắn. Vận tốc của sóng thay đổi theo tính chất của môi trường mà nó truyền qua, chủ yếu phụ thuộc vào mật độ của vật chất môi trường. Do đó, sự thay đổi phương hay vận tốc truyền sóng khối là dấu hiệu bất liên tục của mặt ranh giới.

Trong phương pháp cắt lớp sóng địa chấn, thông qua giá trị biến thiên của Vp, Vs và tỷ số Vp/Vs có thể nhận dạng được đặc trưng cấu trúc khu vực nghiên cứu. Quy trình tính toán mô hình sóng địa chấn trải qua 2 bước, từ đơn giản đến

phức tạp (từ 1D đến 3D) [1, 6, 8, 9]. Thông số đầu vào là tọa độ các trạm ghi địa chấn, thời gian đến của sóng P, sóng S và mô hình phân bố cấu trúc đơn giản của khu vực theo vận tốc truyền sóng. Quy trình tính toán được tính theo các vòng lặp (iteration), khi nào hàm tối ưu (GF) đạt ngưỡng giá trị sai số tối thiểu nào đó thì quy trình dừng lại. Trong quá trình tính toán, vị trí chấn tâm động đất của vùng nguồn cũng được chỉnh hóa theo giá trị của hàm tối ưu giữa thời gian truyền sóng thực tế và thời gian theo mô hình lý thuyết [6, 8, 9]. Trong phương pháp này, giá trị sai số RMS của hàm tối ưu, phương pháp tính tối ưu hóa LSQR, thuật toán bending và quy trình xoay góc được sử dụng [6, 8, 9].

Chuẩn hóa vị trí chấn tâm động đất [8, 9]: Vị trí tối ưu của nguồn điểm được xác định bằng nhận định tại vị trí đó thời gian truyền sóng theo tính toán có giá trị sát nhất với thời gian thực tế đưa vào. Tại vòng lặp thứ N, giá trị thời gian dư được tính theo công thức:

$$dt_{ij}^N = dt_{ij}^{N-1} - \frac{\left\{ \sum_{j=1}^{M_i^{N-1}} A_{ps} dt_{ij}^{N-1} \right\}}{M_i^{N-1}} \quad (1)$$

Trong đó, M_i^{N-1} là số điểm tốt (tại các điểm này giá trị thời gian thỏa mãn điều kiện nhỏ hơn hoặc bằng giá trị dt_{ij}^{max}); A_{ps} là giá trị trọng số, đánh giá giá trị số quan trọng trong bài toán của sóng P hoặc sóng S. Khi sử dụng giá trị sóng P để xác định vị trí nguồn thì kết quả bài toán chuẩn xác hơn so với sử dụng giá trị sóng S. Đi với sóng P, tham số có giá trị gấp đôi so với sóng S. Tại vòng lặp đầu tiên ($N=1$) $dt_{ij}^0 = t_{ij}^{obs} - t_{ij}^{ref}$; $M_i^0 = M_i$. Trong đó, t_{ij}^{obs} là thời gian thực quan sát được; t_{ij}^{ref} là thời gian truyền sóng tính toán theo nguồn i và trạm j . M_i là tổng số băng ghi sóng cho nguồn i .

Thuật toán tối ưu LSQR [8, 9]: Giá trị A và b cho trước, tìm giá trị min $\|b - Ax\|$.

Đặt giá trị theo hệ (2), giá trị cần được xác định được chuyển hóa bằng vector y_k :

$$\begin{aligned} x_k &= V_k y_k, \\ r_k &= b - Ax_k, \\ t_{k+1} &= \beta_1 e_1 - B_k y_k, \end{aligned} \quad (2)$$

Khi đó, mật độ và giá trị cần tính được xác định bằng hệ phương trình $r_k = U_{k+1} t_{k+1}$. Với mục tiêu $\|r_k\|$ đạt giá trị nhỏ, và do hàm U_{k+1} bị giới hạn nên bài toán dẫn đến việc lựa chọn y_k để tối thiểu hóa giá trị $\|t_{k+1}\|$. Đến đây vấn đề

trở thành tìm giá trị thỏa mãn min $\|\beta_1 e_1 - B_k y_k\|$, đây chính là nền tảng cơ bản của bài toán LSQR. Để tối ưu hóa quy trình tính toán, ta sử dụng giá trị cơ sở (factor QR) của B_k , có dạng:

$$Q_k [B_k \ \beta_1 e_1] = \begin{bmatrix} R_k & f_k \\ & \phi_{k+1} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \rho_1 & \theta_2 & & & & \phi_1 \\ & \rho_2 & \theta_3 & & & \phi_2 \\ & & \ddots & \ddots & & \vdots \\ & & & \rho_{k-1} & \theta_k & \phi_{k-1} \\ & & & & \rho_k & \phi_k \\ & & & & & \phi_{k+1} \end{bmatrix} \quad (3)$$

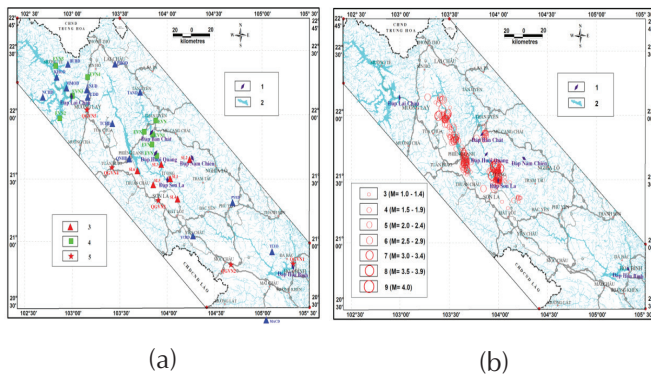
Trong đó, $Q_k \equiv Q_{k,k+1} \cdot Q_{2,3} \dots Q_{1,2}$ là kết quả của quy trình xoay (plane rotations) được thiết kế để loại trừ những tiết diện nhỏ (subdiagonals) $\beta_2, \beta_3 \dots$ của B_k . Các vector y_i và t_{k+1} sau đó được tìm từ hệ phương trình (4) có dạng:

$$\begin{aligned} R_k y_k &= f_k \\ t_{k+1} &= Q_k^T \begin{bmatrix} 0 \\ \phi_{k+1} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4)$$

Tuy nhiên, y_i sẽ không có thành phần nào giống với y_{k-1} . Đồng thời giá trị $[R_i \ f_i]$ sẽ giống với $[R_{k-1} \ f_{k-1}]$ chỉ bổ sung thêm dòng và cột mới. Để việc tính toán được đơn giản, ta sử dụng $x_k = V_k R_k^{-1} f_k \equiv D_k f_k$, với $D_k = [d_1 \ d_2 \dots \ d_k]$, thông số được tìm thấy dễ dàng từ hệ phương trình $R_k^T D_k^T = V_k^T$. Nếu $d_0 = x_0 = 0$, chúng ta có $d_k = \frac{1}{p_k} (v_k - \theta_k d_{k-1})$, $x_k = x_{k-1} + \phi_k d_k$ và chỉ có vòng lặp tốt nhất được giữ lại.

Thuật toán Bending [8, 9]: Tìm kiếm đường đi ngắn nhất cho sóng (thời gian truyền sóng là ngắn nhất). Thuật toán được sử dụng tối ưu với các mô hình cấu trúc địa chất, mật độ truyền sóng khác nhau. Sóng được ưu tiên qua các lớp cấu trúc thuận lợi cho việc truyền sóng để mang lại thời gian truyền là ngắn nhất. Biết điểm đầu và cuối của quá trình truyền sóng, chúng ta chia nhỏ các bước truyền sóng trung gian theo điểm chia (quy tắc phân chia đi từ trung tâm đường truyền sóng ra xung quanh) [6].

Quy trình góc xoay [8, 9]: Để chính xác hơn trong bài toán tomography, chúng ta tiến hành quy trình xoay góc trong bước tính toán giá trị truyền sóng theo từng đường truyền. Việc đầu tiên là xác định các điểm nút giao (node) hay các khối (block) có sóng đi qua. Do phương truyền sóng qua lại giữa các lớp không xác định được, chúng ta tiến hành quay các góc với độ quay khác nhau, và lấy trung bình giá trị thời gian [8, 9].



Hình 2. Sơ đồ mạng trạm địa chấn (a) và chấn tâm động đất (b) xảy ra từ năm 2010 khu vực bậc thang thủy điện sông Đà.

Chú giải: 1 - Đập thủy điện; 2 - Vùng hồ thủy điện; 3(a) - Trạm địa chấn của đề tài liên hồ sông Đà (tam giác màu đỏ là trạm quanh đập Sơn La, hoạt động từ năm 2009 đến nay); 4(a) - Trạm địa chấn của EVN (Viện Vật lý Địa cầu quản lý, hoạt động từ năm 2014); 5(a) - Trạm địa chấn quốc gia (hoạt động từ năm 1976); 3(b), 4(b), 5(b), 6(b), 7(b), 8(b), 9(b) - Chấn tâm động đất quan sát được từ năm 2010 (từ khi thủy điện Sơn La tích nước) và magnitude tương ứng. Các động đất trong lòng hồ Sơn La được [2, 7] khẳng định là động đất kích thích dựa vào hệ số b của hàm Gutenberg-Richter.

Các máy địa chấn chu kỳ ngắn loại L-4C3D (Mỹ) với bộ biến đổi tương tự số GEOSTRAS95 bắt đầu hoạt động từ 15/4/2009. Máy dải rộng loại CMG-40 T (Anh) với bộ ghi dữ liệu SAMTAC-801H (Nhật Bản) được bổ sung từ năm 2011. Với hệ thống mạng trạm quanh hồ Sơn La như trong hình 2(a) ta có thể ghi nhận được động đất từ $M < 1,0$ trở lên [2], và từ 2010 đến nay đã có trên 500 động đất được ghi nhận, trong đó có các động đất gần đập (bảng 1) được sử dụng trong nghiên cứu này.

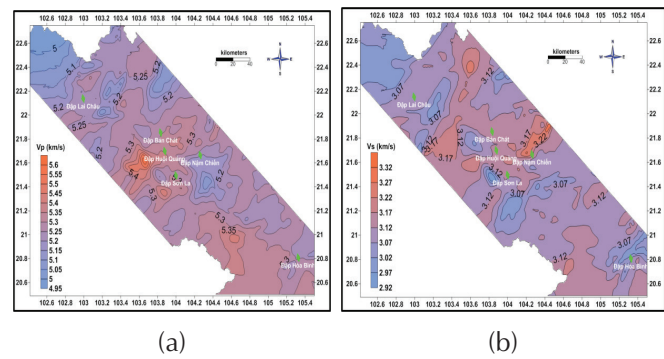
Mô hình V_p và V_s khu vực bậc thang thủy điện sông Đà

Mục đích của việc xây dựng mô hình vận tốc sóng địa chấn cho toàn khu vực bậc thang thủy điện sông Đà là tìm hiểu sơ bộ đặc điểm cấu trúc vỏ trái đất và nâng cao độ chính xác trong định vị tọa độ chấn tâm và chấn tiêu động đất. Chính vì vậy thông số V_p và V_s được chú trọng đặc biệt. Số liệu và quy trình tính như sau:

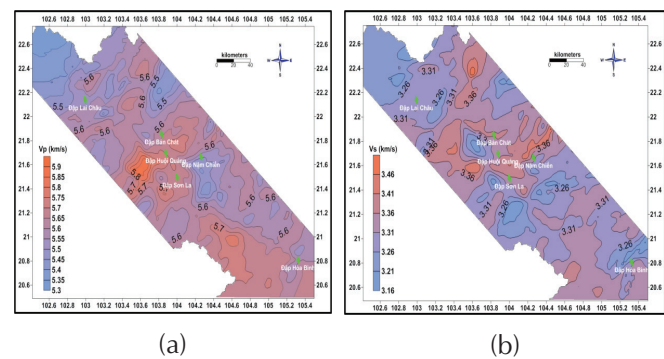
- Thời điểm đến sóng P và sóng S của 126 trận động đất có cấp độ mạnh lớn hơn 3,0 ghi nhận được tại các trạm địa chấn khu vực nghiên cứu được xác định.

- Sử dụng phần mềm LOTOS [9] trong thiết lập mô hình V_p , V_s và tỷ số V_p/V_s cho toàn khu vực nghiên cứu.

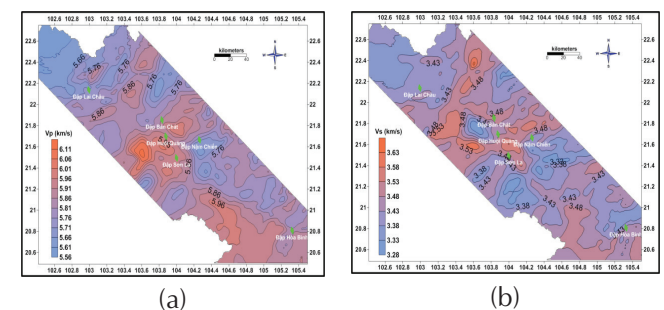
- Lưới chia trong tính toán V_p , V_s và V_p/V_s là 5×5 km. Mô hình vận tốc được xác định tại các độ sâu: 2 km, 5 km, 7,5 km, 10 km, 12,5 km, 15 km, 17,5 km và 20 km. Độ sâu nghiên cứu dừng ở mức 20 km vì cho rằng độ sâu chấn tiêu động đất khu vực bậc thang thủy điện sông Đà đạt tối đa không vượt quá 20 km [2, 7].



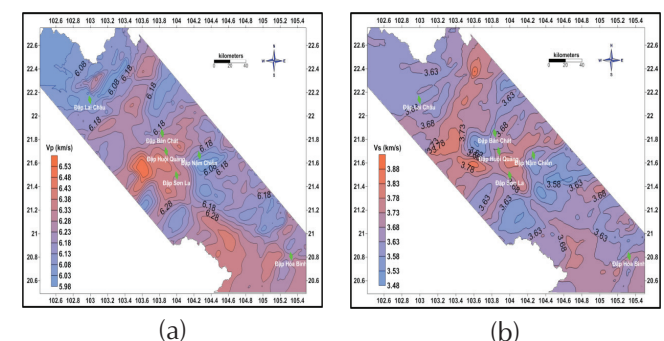
Hình 3. Giá trị V_p (a) và V_s (b) tại độ sâu 2 km khu vực bậc thang thủy điện sông Đà.



Hình 4. Giá trị V_p (a) và V_s (b) tại độ sâu 5 km khu vực bậc thang thủy điện sông Đà.



Hình 5. Giá trị V_p (a) và V_s (b) tại độ sâu 10 km khu vực bậc thang thủy điện sông Đà.



Hình 6. Giá trị V_p (a) và V_s (b) tại độ sâu 15 km khu vực bậc thang thủy điện sông Đà.

Kết quả nghiên cứu được trình bày ví dụ trong các hình từ hình 3 đến hình 6. Đây là các giá trị V_p và V_s tại các độ sâu 2 km (hình 3), 5 km (hình 4), 10 km (hình 5) và 15 km (hình 6). Phân bố vận tốc sóng địa chấn theo diện và theo độ sâu cho phép chúng ta hiểu biết về đặc điểm cấu trúc địa chất khu vực nghiên cứu. Hơn thế nữa, mô hình vận tốc này phục vụ trực tiếp cho nhiệm vụ định vị chấn tâm và chấn tiêu động đất được chính xác hơn [1, 6].

Trên cơ sở các kết quả xây dựng mô hình V_p , V_s và V_p/V_s đạt được trong nghiên cứu này cho phép rút ra một số nhận định sau:

1. Tổng thể cho ta thấy bức tranh vận tốc V_p và V_s thay đổi theo chiều hướng tăng dần cùng với độ sâu nghiên cứu. V_p biến đổi trong giới hạn từ 5,3-5,9 km/s tại độ sâu 2 km đến 5,8-6,3 km/s tại độ sâu 15 km. Tương ứng ta có V_s biến đổi trong giới hạn từ 2,9-3,4 km/s tại độ sâu 2 km đến 3,4-3,9 km/s tại độ sâu 15 km.

2. Nhìn chung, giá trị cực đại của V_p và V_s theo diện tại các độ sâu nhỏ hơn 5 km ($V_p > 5,8$; $V_s > 3,4$) là tương đối lớn. Đặc điểm này phản ánh sự tồn tại khá phổ biến của các thể địa chất xâm nhập dạng granit hoặc gabro trong phạm vi khu vực nghiên cứu.

3. Sự biến đổi V_p và V_s tương đối mạnh theo diện, hình thành các dị thường âm cấu trúc vận tốc theo diện, tại các độ sâu phản ánh tính chất phá hủy kiến tạo mạnh trong phạm vi khu vực bậc thang thủy điện sông Đà. Cấu trúc vận tốc V_p , V_s thấp tạo thành các dị thường dạng giải phản ánh đới dập vỡ kiến tạo mạnh. Các dị thường dương dạng đẳng thước phản ánh cấu trúc dạng khối vỏ trái đất [4-6].

Mô hình V_p , tỷ số V_p/V_s và biểu hiện hoạt động động đất kích thích vùng đập thủy điện Sơn La

Mô hình chi tiết V_p , V_s và V_p/V_s tại vùng đập thủy điện Sơn La được thiết lập trên cơ sở 107 động kích thích hồ Sơn La quan sát được từ năm 2010 (bảng 1) bằng các trạm địa chấn trong khu vực (hình 2). Đây là các động đất nhỏ, được ghi nhận đầy đủ thời điểm đến của sóng địa chấn (sóng P và sóng S) tại các trạm động đất gần. Phần mềm LOTOS [9] cũng được sử dụng trong tính toán với lưới chia 1x1 km và độ sâu thay đổi từ 1 km đến 10 km (cách nhau 1 km). Dừng ở độ sâu nghiên cứu tối đa 10 km vì động đất kích thích hồ chứa chủ yếu có độ sâu nhỏ hơn 10 km (bảng 1) [2, 6, 7]. Giá trị tỷ số V_p/V_s được chú trọng đặc biệt, nó phản ánh trực tiếp sự thay đổi môi trường của đới dập vỡ kiến tạo trước và sau khi thấm nước, là nguyên nhân gây nên động đất kích thích.

Bảng 1. Danh mục các trận động đất kích thích quan sát được từ năm 2010 tại vùng đập thủy điện Sơn La được sử dụng trong xác định mô hình V_p , V_s và V_p/V_s .

STT	Thời gian xảy ra động đất	Tọa độ chấn tâm		Độ sâu chấn tiêu	Cấp độ mạnh động đất (M)
		Vĩ độ	Kinh độ		
1	05/19/10	21,49	104,01	3,0	1,1
2	06/01/10	21,52	104,07	3,0	1,2
3	06/19/10	21,49	104,00	3,0	1,8
4	07/01/10	21,50	103,94	1,0	1,3
5	07/04/10	21,50	103,98	1,0	1,7
6	07/05/10	21,48	104,08	1,0	1,1
7	07/09/10	21,50	104,00	1,0	1,4
8	07/12/10	21,48	104,12	1,0	1,0
9	07/14/10	21,47	103,96	1,0	1,4
10	07/27/10	21,49	104,07	1,0	1,0
11	07/30/10	21,50	104,00	2,0	1,3
12	07/31/10	21,48	103,94	2,0	1,4
13	08/06/10	21,50	103,98	1,0	1,0
14	08/08/10	21,50	103,97	1,0	1,1
15	08/12/10	21,49	103,97	1,0	1,0
16	11/22/10	21,59	103,94	1,0	1,0
17	11/24/10	21,58	103,92	2,0	1,1
18	11/24/10	21,57	103,92	2,0	1,4
19	11/25/10	21,59	103,94	2,0	1,4
20	12/02/10	21,58	103,95	2,0	1,0
21	12/25/10	21,60	104,01	5,0	1,3
22	01/06/11	21,50	104,01	5,0	1,6
23	01/06/11	21,50	104,01	5,0	1,7
24	01/21/11	21,51	104,00	5,0	1,6
25	03/02/11	21,49	104,00	4,0	1,5
26	03/07/11	21,47	104,00	4,0	2,4
27	03/31/11	21,43	103,96	5,0	1,3
28	04/01/11	21,51	104,00	6,0	2,2
29	05/29/11	21,50	103,98	2,0	1,1
30	06/04/11	21,51	104,03	7,0	1,3
31	06/20/11	21,60	103,98	5,0	1,6
32	07/17/11	21,48	104,03	5,0	1,4
33	08/10/11	21,50	104,00	5,0	1,9
34	08/16/11	21,50	103,97	1,0	1,7
35	09/03/11	21,47	104,00	2,0	1,0
36	09/08/11	21,48	104,02	5,0	1,1
37	09/28/11	21,63	103,99	3,0	1,7
38	09/30/11	21,43	103,96	6,0	2,7
39	10/08/11	21,51	103,97	3,0	1,3
40	10/11/11	21,51	103,99	4,0	1,4
41	10/18/11	21,55	103,93	5,0	1,3
42	10/20/11	21,56	103,99	6,0	1,3
43	10/20/11	21,55	103,98	5,0	1,6
44	10/20/11	21,55	103,99	6,0	1,6
45	10/20/11	21,57	103,99	6,0	1,9
46	10/20/11	21,52	103,99	12,0	2,0
47	10/20/11	21,57	103,99	7,0	2,3
48	10/24/11	21,56	103,98	3,0	1,3
49	10/25/11	21,55	103,99	6,0	1,7
50	10/25/11	21,57	103,99	7,0	1,8
51	10/26/11	21,56	103,99	3,0	1,1

52	10/28/11	21,57	104,00	5,0	1,5
53	10/29/11	21,57	104,00	6,0	1,8
54	10/30/11	21,57	104,00	5,0	1,4
55	11/01/11	21,57	104,00	5,0	1,5
56	11/01/11	21,57	104,00	4,0	2,0
57	11/02/11	21,57	104,00	5,0	1,1
58	11/02/11	21,49	104,01	4,0	1,1
59	11/10/11	21,57	103,99	5,0	2,3
60	11/13/11	21,56	104,00	14,0	2,1
61	11/22/11	21,62	103,93	5,0	1,1
62	11/22/11	21,56	103,99	6,0	1,4
63	11/22/11	21,57	103,99	6,0	1,7
64	12/05/11	21,49	104,01	3,0	1,4
65	12/16/11	21,62	103,95	5,0	1,1
66	12/16/11	21,48	104,01	4,0	1,3
67	12/26/11	21,58	103,97	4,0	1,0
68	12/26/11	21,58	103,97	4,0	1,0
69	12/26/11	21,58	103,97	4,0	1,1
70	12/26/11	21,58	103,97	3,0	1,2
71	12/27/11	21,56	103,99	6,0	1,1
72	12/29/11	21,56	103,99	6,0	1,6
73	12/30/11	21,56	103,99	6,0	1,3
74	12/30/11	21,56	103,99	6,0	1,9
75	01/05/12	21,56	103,99	6,0	1,0
76	01/05/12	21,57	104,00	6,0	1,6
77	01/06/12	21,63	103,93	4,0	1,1
78	01/31/12	21,48	104,01	5,0	1,7
79	02/08/12	21,50	103,99	5,0	1,4
80	02/08/12	21,50	104,00	4,0	1,6
81	03/01/12	21,49	104,00	4,0	1,2
82	03/16/12	21,49	104,01	5,0	1,5
83	04/05/12	21,50	104,01	5,0	2,2
84	04/06/12	21,56	103,99	6,0	1,3
85	04/08/12	21,50	103,99	4,0	1,3
86	04/08/12	21,50	104,00	4,0	1,5
87	04/08/12	21,50	104,00	4,0	1,5
88	04/08/12	21,50	104,00	4,0	1,6
89	04/10/12	21,50	104,00	4,0	1,1
90	04/10/12	21,50	103,99	4,0	1,2
91	04/10/12	21,50	103,99	4,0	1,3
92	04/10/12	21,50	104,00	4,0	1,4
93	04/10/12	21,50	104,00	4,0	1,4
94	04/10/12	21,50	104,00	4,0	2,0
95	04/12/12	21,49	104,00	5,0	1,8
96	04/12/12	21,49	104,00	4,0	1,8
97	04/13/12	21,49	104,00	4,0	1,7
98	04/16/12	21,49	104,00	4,0	1,3
99	04/24/12	21,57	103,98	6,0	1,4
100	04/25/12	21,50	104,00	4,0	1,2
101	03/07/14	21,54	103,94	6,0	3,0
102	07/19/14	21,59	104,02	8,0	3,2
103	07/19/14	21,62	103,99	7,0	3,5
104	08/11/14	21,53	104,00	10,0	3,0
105	08/12/14	21,60	103,97	10,0	3,1
106	08/20/14	21,60	103,97	10,0	4,0
107	01/18/15	21,56	103,92	12,0	2,8

Mô hình vận tốc sóng địa chấn tại vùng đập thủy điện Sơn La theo tài liệu động đất kích thích được biểu diễn ví dụ tại các hình từ hình 7 đến hình 9. Ở đây, chỉ biểu diễn giá trị V_p và V_p/V_s vì khi biết được V_p và V_p/V_s thì ta có thể suy luận được V_s . Luận giải kết quả nghiên cứu đạt được cho thấy:

a. Về cơ bản, V_p vẫn tuân thủ theo quy luật tăng dần theo độ sâu (hình 7a, 8a và 9a). Tại độ sâu 1 km V_p biến đổi trong giới hạn từ 5,42-5,74 km/s. Trong khi đó, tại độ sâu 7 km giá trị V_p nằm trong khoảng 5,74-5,94 km/s. Cấu trúc dị thường vận tốc V_p cao, lớn hơn 5,6 km/s tại 3 km và lớn hơn 5,64 km/s tại độ sâu 7 km, trùng với khu vực tập trung chấn tiêu động đất kích thích. Đối đứt gãy Mường La - Bắc Yên trùng với dị thường cấu trúc dương của vận tốc sóng P, trong khi đới đứt gãy sông Đà lại nằm trọn trong hai cấu trúc dị thường vận tốc thấp của sóng P.

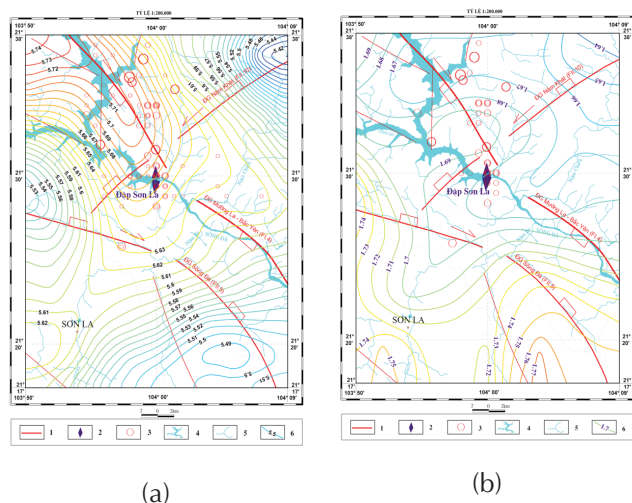
b. Tỷ số V_p/V_s vùng đập thủy điện Sơn La có giá trị biến động trong giới hạn từ 1,64 đến 1,74. Trong phạm vi độ sâu nghiên cứu, từ 1 km đến 10 km giá trị tỷ số này không thay đổi (hình 7b, 8b và 9b). Có nghĩa là V_p/V_s không có biểu hiện biến đổi theo độ sâu. Điều này chứng tỏ rằng hệ số tăng dần của V_p và V_s theo độ sâu là tương đồng.

c. Đối sánh phân bố tỷ số V_p/V_s với phân bố chấn tâm động đất kích thích vùng đập thủy điện Sơn La cho thấy (hình 7b, 8b và 9b):

- Động đất kích thích vùng đập Sơn La chủ yếu tập trung trong phạm vi đới đứt gãy Mường La - Bắc Yên, nơi có giá trị V_p/V_s biến động trong giới hạn 1,67-1,69.

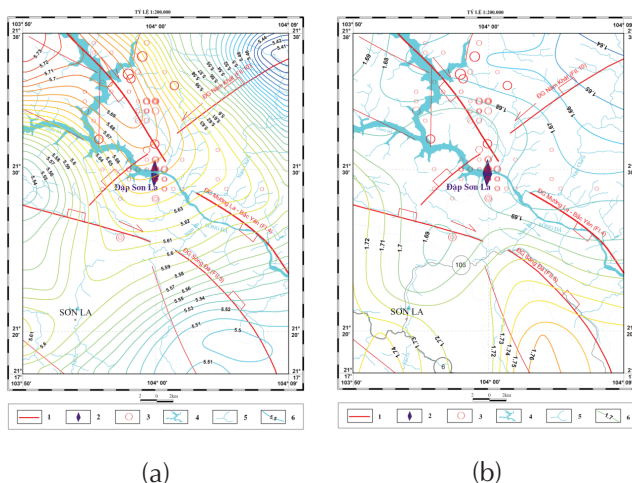
- Đới đứt gãy sông Đà trùng với cấu trúc tỷ số V_p/V_s có giá trị trung bình, biến đổi trong giới hạn 1,70-1,72. Tại cấu trúc này gần như không ghi nhận được bất kỳ động đất nào sau khi hồ thủy điện Sơn La tích nước (từ năm 2010).

d. Mục đích của nghiên cứu chi tiết mô hình vận tốc sóng địa chấn từ các trận động đất kích thích là nhằm tìm hiểu khả năng thẩm thấu của nước hồ xuống đới đập vỡ kiến tạo. Quá trình thẩm thấu này thường phụ thuộc vào độ cao mực nước [6]. Thẩm thấu nước vào đới khe nứt đập vỡ làm thay đổi trạng thái ứng suất lỗ rỗng, tạo hiệu ứng xuất hiện động đất kích thích. Thông thường, đối với môi trường đồng nhất vật chất (nguyên khối) tỷ số V_p/V_s xấp xỉ 1,74. Đối cả nát, đập vỡ kiến tạo (nơi vật chất không còn nguyên khối, đồng nhất) giá trị V_p/V_s giảm, thường chỉ nằm trong giới hạn từ 1,70 đến 1,72 [6, 8, 9]. Thực tế nghiên cứu môi trường phát sinh động đất ở sông Tranh 2 cho thấy, động đất kích thích chỉ xuất hiện tại nơi ở đó có tỷ số V_p/V_s thấp, biến động trong giới hạn 1,63-1,67 [6], trùng với đới đập vỡ, ngậm nước của đá gneis phức hệ Khâm Đức - Núi Vũ. Trong khi đó, động đất kích thích hồ Sơn La xuất hiện nơi có $V_p/V_s = 1,67$ -1,69. Đáy hồ Sơn La được xác định tồn tại đá vôi hệ tầng Đồng Giao [7].

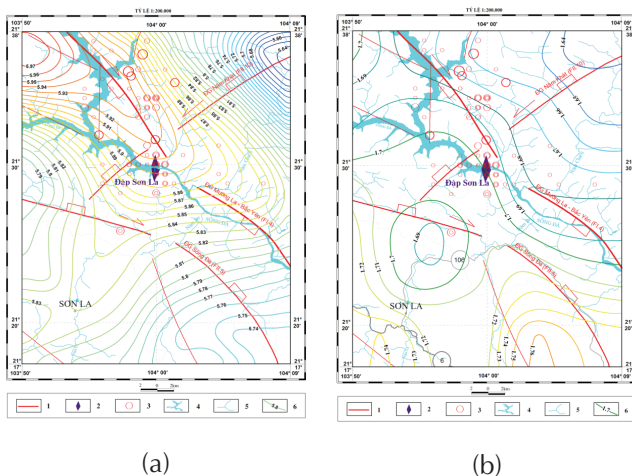


Hình 7. Giá trị V_p và V_p/V_s tại độ sâu 3 km.

Chú giải: 1 - Đứt gãy; 2 - Đập thủy điện; 3 - Vị trí chấn tâm động đất kích thích; 4 - Vùng hồ; 5 - Sông suối; 6: (a) Giá trị V_p , (b) Tỷ số V_p/V_s .



Hình 8: Giá trị V_p và V_p/V_s tại độ sâu 5 km.



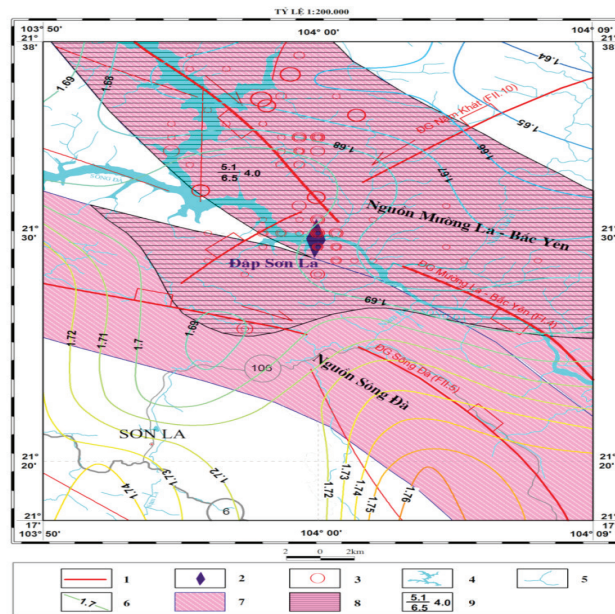
Hình 9. Giá trị V_p và V_p/V_s tại độ sâu 7 km.

e. Khu vực nghiên cứu chi tiết (vùng đập Sơn La) được xác định có 2 nguồn phát sinh động đất (hình 9), đó là [7]:

1- *Nguồn Mường La - Bắc Yên*: Được xác định có nguy cơ phát sinh động đất tự nhiên lớn nhất, $M_{\max.tn} = 6,4-6,5$. Động đất kích thích nếu xảy ra được dự báo không vượt quá cấp độ mạnh 5,0-5,1 ($M_{\max.kt} = 5,0-5,1$).

2- *Nguồn sông Đà*: Được xác định có nguy cơ phát sinh động đất tự nhiên lớn nhất, $M_{\max.tn} = 6,5$. Động đất kích thích nếu xảy ra sẽ có cấp độ mạnh không vượt quá 5,7 ($M_{\max.kt} = 5,7$).

Thẩm thấu nước hồ xuống đới đập vỡ kiến tạo chỉ xảy ra đối với nguồn Mường La - Bắc Yên và một phần của nguồn sông Đà (hình 10). Động đất kích thích đã chỉ xảy ra trong phạm vi nguồn Mường La - Bắc Yên là chính, nơi đới đập vỡ kiến tạo liên thông với hồ, xuất hiện quá trình thẩm thấu nước xuống sâu làm cho môi trường sinh chấn thay đổi theo chiều hướng kích hoạt động đất. Một phần rất nhỏ của đới đập vỡ sông Đà liên thông với hồ nên động đất kích thích cũng xuất hiện tại đây. Dựa vào phân bố tỷ số V_p/V_s các tác giả đã khoanh vùng được khu vực có nguy cơ xảy ra động đất kích thích vùng đập Sơn La (hình 10). Động đất kích thích cấp độ mạnh 4,0 đã xảy ra vào ngày 20/8/2014 tại khu vực được dự báo. Nếu kết quả dự báo trong [7] là chính xác thì đây chưa phải là động đất kích thích lớn nhất (lớn nhất được dự báo là có cấp độ mạnh 5,0-5,1).



Hình 10. Bản đồ dự báo vùng có nguy cơ xảy ra động đất kích thích.

Chú giải: 1 - Đứt gãy; 2 - Đập thủy điện; 3 - Vị trí chấn tâm động đất; 4 - Vùng hồ; 5 - Sông suối; 6 - Tỷ số V_p/V_s ; 7 - Vùng nguồn có nguy cơ xảy ra động đất tự nhiên; 8 - Vùng nguồn có nguy cơ xảy ra động đất kích thích; 9 - $M_{\max}$ động đất kích thích có khả năng xảy ra (5.1), $M_{\max}$ động đất tự nhiên có khả năng xảy ra (6.5), M động đất kích thích đã xảy ra (4.0).

Kết luận

Trên cơ sở các kết quả xác định vận tốc sóng P (V_p), vận tốc sóng S (V_s) và tỷ số V_p/V_s khu vực bậc thang thủy điện sông Đà cho phép rút ra một số nhận định sau:

1. V_p và V_s tăng dần theo độ sâu: Ở độ sâu 2 km, $V_p = 5,3-5,9$ km/s và $V_s = 2,9-3,4$ km/s; ở độ sâu 15 km, $V_p = 5,8-6,3$ km/s, $V_s = 3,4-3,9$ km/s. $V_p > 5,8$, $V_s > 3,4$ km/s phản ánh sự tồn tại các thể địa chất xâm nhập dạng granit hoặc gabro. V_p và V_s thấp tạo thành các dị thường dạng giải phản ánh đới dập vỡ kiến tạo mạnh.

2. Tỷ số V_p/V_s khu vực nghiên cứu biến động trong giới hạn từ 1,64 đến 1,74, ít thay đổi theo độ sâu. Động đất kích thích xảy ra tại nơi có giá trị tỷ số V_p/V_s biến động trong giới hạn 1,67-1,69 và có giá trị V_p cao. Đối với đới đứt gãy sông Đà, nơi có $V_p/V_s = 1,70-1,72$ không ghi nhận được động đất kích thích.

3. Tại khu vực vùng đập Sơn La tồn tại 2 nguồn phát sinh động đất tự nhiên: *Nguồn Mường La - Bắc Yên* có nguy cơ phát sinh động đất tự nhiên $M_{\max}.tn = 6,4-6,5$; *Nguồn sông Đà* có $M_{\max}.tn = 6,5$. Động đất kích thích đã xảy ra trong phạm vi nguồn Mường La - Bắc Yên và một đoạn nguồn sông Đà, nơi liên thông với hồ chứa.

4. Dựa vào phân bố tỷ số V_p/V_s có thể khoanh vùng được khu vực có nguy cơ xảy ra động đất kích thích vùng đập Sơn La. Động đất kích thích cấp độ mạnh 4,0 đã xảy ra vào ngày 20/8/2014 tại khu vực được dự báo. Đây chưa phải là cấp độ mạnh lớn nhất vì theo dự báo thì nguy cơ động đất kích thích lớn nhất tại đây có thể đạt 5,0-5,1.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Cao Đình Triều (2010), *Seismic hazards in Vietnam*, Sci. and Techn. Publ. House, Hanoi, 182p.
- [2] Lê Tử Sơn và nnk (2012), *Nghiên cứu dự báo động đất kích thích vùng hồ thủy điện Sơn La*, Báo cáo tổng kết đề tài độc lập cấp nhà nước, mã số: ĐTDL.2009T/09, Viện Vật lý Địa cầu, 271tr.
- [3] Lê Văn Dũng, Cao Đình Triều, Cao Đình Trọng, Nguyễn Đắc Cường (2016), “Chế độ địa chấn khu vực bậc thang thủy điện sông Đà”, *Tạp chí Địa chất, khoáng A*, **361-362(11-12)**, tr.38-51.
- [4] Cao Đình Triều, Lê Văn Dũng, Phạm Nam Hưng, Mai Xuân Bách, Thái Anh Tuấn (2010), “Mô hình sóng P và cấu trúc thạch quyển lãnh thổ Việt Nam và kế cận”, *Tuyển tập Hội nghị khoa học kỷ niệm 35 năm Viện KH&CN Việt Nam (1975-2010), tiểu ban Các khoa học về trái đất*, tr.110-116.
- [5] Cao Đình Triều, T. Stvetkova, Bùi Anh Nam, Nguyễn Đức Vinh, Thái Anh Tuấn (2009), “Mô hình vận tốc sóng dọc thạch quyển và manti Đông Nam châu Á”, *Tạp chí Địa chất, khoáng A*, **314(9-10)**, tr.1-8.
- [6] Cao Đình Trọng, Phạm Nam Hưng, Đinh Quốc Văn, Lê Quang Khôi (2014), “Mô hình cắt lớp sóng địa chấn khu vực thủy điện sông Tranh 2”, *Tạp chí Địa chất, khoáng A*, **341-345(3-8/2014)**, tr.291-298.
- [7] Cao Đình Trọng, Nguyễn Ánh Dương, Thái Anh Tuấn, Cao Đình Triều (2016), “Đặc điểm hoạt động động đất kích thích khu vực bậc thang thủy điện sông Đà”, *Tạp chí Địa chất, khoáng A*, **361-362 (11-12)**, tr.80-92.
- [8] Ivan Koulakov, Stephan V. Sobolev, Gunter Asch (2006), “P- and S-velocity images of the lithosphere-asthenosphere system in the Central Andes from local-source tomographic inversion”, *Geophys. J. Int.*, **167**, pp.106-126.
- [9] Ivan Koulakov (2009), “LOTOS Code for Local Earthquake Tomographic Inversion: Benchmarks for Testing Tomographic Algorithms”, *Bulletin of the Seismological Society of America*, **99(1)**, pp.194-214.

Xác định tần suất kiểu gen đồng hợp và dị hợp của kiểu hình xoáy lưng trên chó xoáy Phú Quốc (*Canis familiaris*) tại Việt Nam bằng kỹ thuật real-time PCR

Quan Quốc Đăng^{1*}, Trần Hoàng Dũng², Chung Anh Dũng³, Phạm Công Hoat⁴

¹Trung tâm Phát triển Khoa học và Công nghệ trẻ, Thành đoàn TP Hồ Chí Minh

²Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

³Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp Miền Nam

⁴Bộ Khoa học và Công nghệ

Ngày nhận bài 15/9/2017; ngày chuyển phản biện 18/9/2017; ngày nhận phản biện 20/10/2017; ngày chấp nhận đăng 27/10/2017

Tóm tắt:

Chó Phú Quốc là một loại chó riêng của đảo Phú Quốc. Đặc điểm phân biệt với các loại chó khác là các xoáy lông ở trên sống lưng, là một trong ba dòng chó có xoáy lông trên lưng trên thế giới. Tính trạng xoáy lưng là tính trạng trội (ký hiệu R) liên quan đến triệu chứng viêm xoang thần kinh, gây thoái hóa giống và tử vong trong bầy đàn.

Trong nghiên cứu này, kỹ thuật real-time PCR với 4 cặp mồi được sử dụng nhằm đánh giá sự thay đổi số bản copy (copy number variation - CNV) của vùng DNA 133 kb trên nhiễm sắc thể (NST) số 18 quy định tính trạng trội xoáy lưng với mục đích xác định tần suất của kiểu gen đồng hợp và dị hợp của gen R trên chó Phú Quốc. Kết quả thu được có thể sử dụng nhằm kiểm tra kiểu gen của tính trạng xoáy lưng trong quá trình bảo tồn, hạn chế sự phát triển của bệnh viêm xoang thần kinh, tạo cân bằng quần thể và phát triển dòng chó đặc trưng này của Việt Nam.

Từ khóa: Chó xoáy lưng Phú Quốc, dị hợp, đồng hợp, real-time PCR, sao chép số bản thể, viêm xoang thần kinh.

Chỉ số phân loại: 1.6

Đặt vấn đề

Chó Phú Quốc là một loại chó riêng của đảo Phú Quốc (Việt Nam). Đặc điểm phân biệt với các loại chó khác là các xoáy lông ở trên sống lưng, là một trong ba dòng chó có xoáy lông trên lưng trên thế giới (hai giống khác là giống Rhodesian châu Phi và chó xoáy Thái Lan). Chó Phú Quốc là vốn quý, với nhiều đặc tính nổi bật mà những giống chó khác không có, như thông minh, nhanh nhẹn, có khả năng đi săn và giữ nhà tốt.

Tính trạng xoáy lưng trên chó có xoáy được nghiên cứu bao gồm chó xoáy châu Phi và chó xoáy Thái Lan có nguồn gốc từ hiện tượng khiếm khuyết hay dị tật ống thần kinh (Neural tube defects - NTD) là một loạt các dị tật bẩm sinh xảy ra do việc khép ống chưa đầy đủ của ống thần kinh trong phôi sớm. NTD thường xảy ra ở tuần thứ ba trong phát triển phôi chó [1]. Hiện tượng khiếm khuyết trong khép ống thần kinh dẫn đến bệnh lý dị tật xoang thần kinh (Dermoid sinus - DS) ảnh hưởng đến cả chó xoáy châu Phi và chó xoáy Thái Lan. Chó con mang bệnh lý này dễ chết sau khi sinh và gây thoái hóa bầy đàn trong quá trình lai tạo giống.

Tính trạng xoáy lưng được quy định bởi một tập hợp gen được gọi là R (tính trạng có xoáy) với kiểu hình bình thường là r (tính trạng không có xoáy). Tính trạng xoáy lưng hoàn toàn trội so với không có xoáy. Với kiểu hình xoáy lưng,

chó Phú Quốc có thể có kiểu gen R/R hoặc R/r, trong khi đó với kiểu hình không xoáy chỉ có một kiểu gen là r/r [2, 3]. Hilbertz và cộng sự đã xác định được tính trạng xoáy lưng (R) là do một sự nhân lên một đoạn 133 kb của các gen FGF3, FGF4, FGF19 và ORAOV1 [4] trên NST số 18. Những chó không có xoáy lưng không phát hiện hiện tượng nhân lên trên vùng gen xác định này [4]. Ở những chó đồng hợp trội về tính trạng xoáy lưng cho thấy khả năng rất cao sự xuất hiện và biểu hiện các dị tật về ống thần kinh, đặc biệt là DS. Để ngăn sự biểu hiện và giảm thiểu xuất hiện DS trên chó xoáy lưng chỉ có phương pháp lai tạo lâu dài nhằm pha loãng biểu hiện của các gen thuộc phân đoạn gen 133 kb [4].

Bảng 1. Xác suất xuất hiện kiểu hình xoáy lưng và nguy cơ của dị tật ống thần kinh DS trong quần thể chó xoáy trong quá trình lai giống [5].

Bố mẹ (Đực x Cái)	Chó con		
	Xoáy	Không xoáy	Nguy cơ dị tật DS
RR x RR	100%	0%	Rất cao
RR x Rr hay Rr x RR	>90%	<10%	Bình thường
Rr x Rr	>75%	<25%	Bình thường/thấp
RR x rr hoặc rr x RR	>90%	<10%	Thấp
rr x rr	0%	100%	Rất thấp

RR: Trội hoàn toàn, chó con mang kiểu gen RR sẽ có 100% xoáy; Rr: Dị hợp, trội, chó con 90% có xoáy, 10% không xoáy do gen R bị ức chế bởi các tương tác khác và điều kiện môi trường; rr: Chó hoàn toàn không có xoáy.

*Tác giả liên hệ: dangquan3580@gmail.com

The method to identify the genetic frequency of ridgeback mutation on Phu Quoc ridgeback dog (*Canis familiaris*) in Vietnam

Quoc Dang Quan^{1*}, Hoang Dung Tran², Anh Dung Chung³, Cong Hoat Pham⁴

¹Center of Science and Technology Development, Ho Chi Minh city

²Nguyen Tat Thanh University

³Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam

⁴Ministry of Science and Technology

Received 15 September 2017; accepted 27 October 2017

Abstract:

Phu Quoc dog is one of typical species of Phu Quoc Island, Vietnam. The distinguishing feature of this dog is the ridgeback on the spine. The ridge mutation is an autosomal dominant trait associated with dermoid sinus symptom which causes degeneration and puppies death. The dominant allele causing the ridge is denoted as R whereas the recessive wild type-allele is denoted as r. This means that a ridged dog may either be homozygous (R/R) or heterozygous (R/r) for the Ridge allele whereas all ridgeless dogs should be homozygous r/r for the normal allele. In this study, real-time PCR with 4 primer pairs was used to evaluate the copy number variation (CNV) of the 133 kb region on chromosome 18 to identify the genetic frequency for this dominant mutation. The results could be used to test the genotype of dominant mutation for conservation programs, restrict the development of dermoid sinus symptom, an make balance in population growth of this endemic species.

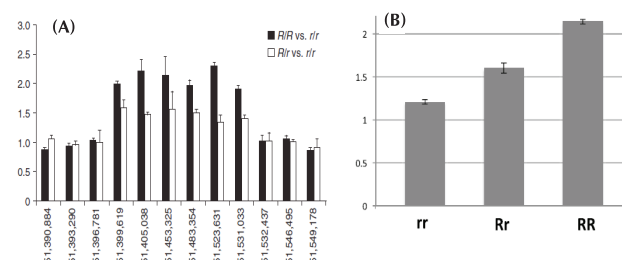
Keywords: Copy number variation, dermoid sinus, heterozygous, homozygous, Phu Quoc Ridgeback dog, real-time PCR.

Classification number: 1.6

Dựa vào lý thuyết trên, Waldo và cộng sự đã đề xuất một phương pháp xác định kiểu gen đồng hợp hoặc dị hợp của kiểu hình xoáy lưng trên chó xoáy châu Phi dựa trên việc định lượng các sao chép số biến thể (CNVs) của vùng gen R bằng phương pháp định lượng chu kỳ ngưỡng (Ct) của các vùng trên gen này thông qua phương pháp real-time PCR [6].

Các kết quả cho thấy, qua phương pháp real-time PCR, có thể xác định tỷ lệ giữa các vùng lặp trên khu vực 133 kb chứa nhóm gen quy định cho tính trạng lông xoáy, từ đó có

thể xác định được kiểu gen đồng hợp (R/R hoặc r/r) hay dị hợp (R/r) trên hai dòng chó xoáy lưng châu Phi và Thái Lan (hình 1).



Hình 1. (A) Tỷ lệ biểu hiện giữa gen đồng hợp R/R và dị hợp R/r với gen đồng hợp lặn r/r ở chó xoáy châu Phi bằng phương pháp MLGA (multiplex ligation-dependent genome amplification) trên vùng lặp lại hay nhân lên ở phân đoạn 133 kb trên NST 18 [4]. **(B)** Tỷ lệ chu kỳ ngưỡng Ct giữa vùng nhân lên hay lặp lại của khu vực 133 kb với các vùng bình thường trên NST 18 khi sử dụng các set môi 1, 2, 3, 4 định lượng gen xoáy trên chó xoáy châu Phi bằng phương pháp real-time PCR [6].

Cho đến nay, chưa có các nghiên cứu trên vùng gen 133 kb thuộc NST 18 nhằm xác định kiểu gen của tính trạng xoáy lưng trên chó xoáy Phú Quốc, Việt Nam. Việc xác định kiểu gen xoáy lưng có thể hỗ trợ các nhà lai tạo giống chó hạn chế khả năng biểu hiện dị tật DS, tránh hiện tượng đồng huyết và tiên lượng xác suất kiểu gen R cũng như chọn con chó đầu dòng nhằm giữ giống cho thế hệ sau.

Phương pháp nghiên cứu

Thu nhận, tách DNA và bảo quản mẫu

Máu của 3 cá thể chó nhà nuôi tại TP Hồ Chí Minh và 15 cá thể chó Phú Quốc được nuôi trong các trại chó ở Phú Quốc được sử dụng làm nguyên liệu tách chiết DNA. Máu được thu theo tĩnh mạch chi và bảo quản trong dung dịch citrate phosphate dextrose adenine - CPDA ở 4°C. Thời gian bảo quản tối đa 42 ngày sau thu nhận.

DNA tổng số từ máu được tách bằng bộ kit “DNA Blood Mini Kit”.

Kỹ thuật real-time PCR

Kỹ thuật real-time PCR được tiến hành dựa theo phương pháp của Waldo và cộng sự [6]. Mỗi cá thể chó được kiểm tra bằng phương pháp real-time PCR với 4 cặp môi và tính số biến thể bản sao ước lượng (relative copy number - RCN) giá trị Ct của các cặp 3/1, 3/2, 4/1, 4/2. Mỗi β-actin được sử dụng khuếch đại vùng gen đối chứng. Trên các cá thể vùng β-actin biểu hiện là như nhau, vì đây là vùng gen có tính bảo tồn rất cao ở động vật hữu nhũ nói chung, bao gồm cả người [7].

Bảng 2. Các cặp mồi được sử dụng nhằm định lượng cho Ct của các gen quan tâm thông qua phương pháp real-time PCR [6].

	Môi xuôi	Môi ngược
Cặp 1	TGCCGCTCAGATGATCAAC	TCTGCTTTTCTCTGCTCCC3
Cặp 2	ATTGGCAGTGTCCGTGTGAG	AAGCCCCGCAGACAATGAAC
Cặp 3	GCATCCACCTAAGCAATCTG	CCCTATTCTCTTCCACCCATC
Cặp 4	GCTTCTGCTTTGATACCCCTTC	GTTCTGCAACAGCATCTCC
β -actin	CATGGATGCCGCAGGATT	GTTCCGCTGCCCAGAGG

Chu trình nhiệt của kỹ thuật real-time PCR bao gồm: (a) Giai đoạn ủ: 95°C (2 phút), (b) Giai đoạn bắt cặp: 95°C trong 5 giây, 60°C trong 10 giây, 72°C trong 15 giây (40 chu kỳ).

Thống kê và xử lý số liệu

Để tính toán hiệu quả mồi, sử dụng phương trình:

$$E = (2^{(-1 / \text{độ dốc})} / 2) * 100$$

Tất cả các cặp mồi phải dao động hiệu quả từ 97-100%, khi đó có thể loại bỏ sự kiểm tra mồi trong các tính toán tiếp theo.

Số biến thể bản sao ước lượng (relative copy number - RCN) được tính toán theo phương pháp Livak [8] có cải tiến bởi Pfaffl dùng để xác định chu kỳ ngưỡng Ct bằng phương pháp real-time PCR sử dụng SYBR Green Master Mix làm chất phát huỳnh quang với nhiệt độ nóng chảy quan sát phù hợp [9]:

$$R = 2^{\Delta C_t(C/Tg-T/Ref)} / 2^{\Delta C_t(C/Ref-T/Ref)}$$

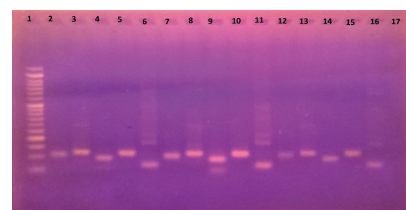
trong đó: Ct(T/Tg) và Ct(T/Ref) là chu kỳ ngưỡng của gen đích (Tg) và gen tham chiếu trong mẫu thử (T); Ct(C/Tg) và Ct(C/Ref) là chu kỳ ngưỡng của gen đích (Tg) và gen tham chiếu trong mẫu chứng (C).

Kết quả

Đánh giá hiệu quả các cặp mồi 1, 2, 3, 4 và β -actin

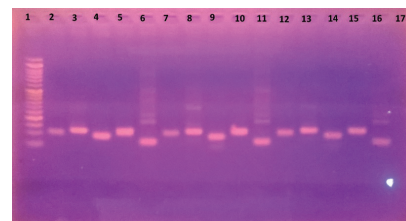
Tổng cộng 18 cá thể chó bao gồm chó nhà và chó Phú Quốc được đánh số từ 1 đến 3 cho cá thể chó nhà (control dog - CD), 4 đến 18 cho cá thể chó Phú Quốc (cả xoáy và không xoáy) (Phu Quoc dogs - PQ). Do tính trạng xoáy lưng là đột biến trội trên NST thường nên không phân biệt giới tính chó nghiên cứu và kiểm tra đánh giá. Mỗi bể chạy điện di bao gồm 3 mẫu với một thang đo và một giếng trống cuối cùng. Mỗi cá thể chạy trên 5 cặp mồi gồm 4 set mồi từ 1 đến 4 vào các giếng theo thứ tự, cặp cuối cùng là cặp mồi β -actin.

Giếng 1: Thang đo 100 bp; giếng 2-16: Các cặp mồi từ set 1 đến set 4 và mồi β -actin cho 3 cá thể chó nhà (1, 2, 3); giếng 17: Giếng trống.



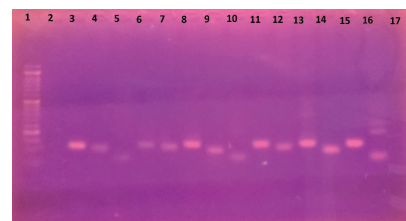
Hình 2A. Kiểm tra mồi cá thể CD1, CD2, CD3.

Giếng 1: Thang đo 100 bp; giếng 2-16: Các cặp mồi từ set 1 đến set 4 và mồi β -actin cho 3 cá thể chó Phú Quốc (4, 11, 12); giếng 17: Giếng trống.



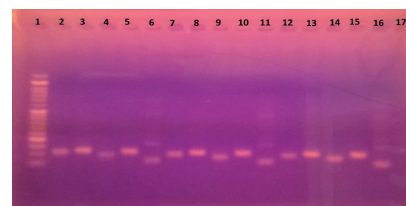
Hình 2B. Kiểm tra mồi cá thể PQ4, PQ11, PQ12.

Giếng 1: Thang đo 100 bp; giếng 2-16: Các cặp mồi từ set 1 đến set 4 và mồi β -actin cho 3 cá thể chó Phú Quốc (5, 6, 13); giếng 17: Giếng trống.



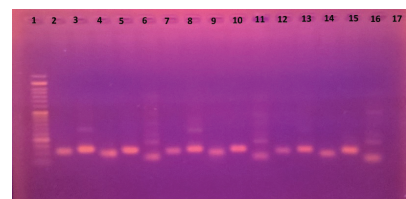
Hình 2C. Kiểm tra mồi cá thể PQ5, PQ6, PQ13.

Giếng 1: Thang đo 100 bp; giếng 2-16: Các cặp mồi từ set 1 đến set 4 và mồi β -actin cho 3 cá thể chó Phú Quốc (7, 8, 9); giếng 17: Giếng trống.



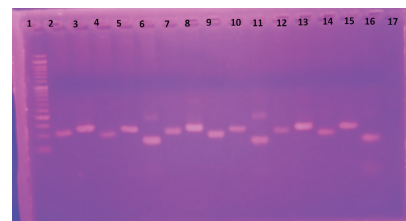
Hình 2D. Kiểm tra mồi cá thể PQ7, PQ8, PQ9.

Giếng 1: Thang đo 100 bp; giếng 2-16: Các cặp mồi từ set 1 đến set 4 và mồi β -actin cho 3 cá thể chó Phú Quốc (10, 17, 18); giếng 17: Giếng trống.



Hình 2E. Kiểm tra mồi cá thể PQ10, PQ17, PQ18.

Giếng 1: Thang đo 100 bp; giếng 2-16: Các cặp mồi từ set 1 đến set 4 và mồi β -actin cho 3 cá thể chó Phú Quốc (14, 15, 16); giếng 17: Giếng trống.



Hình 2F. Kiểm tra mồi cá thể PQ14, PQ15, PQ16.

Kết quả từ điện di các cặp mồi (hình 2) cho thấy, mỗi rất đặc hiệu trên tất cả các cá thể quan sát khi bắt cặp và cho các vạch khá rõ ràng. Không có tính trạng nhiều vạch trên cùng một giếng. Kết quả điện di cũng cho thấy độ khá tương đồng của các mồi thiết kế từ set 1-4 về kích thước ban đầu bắt cặp. Kết quả ban đầu khi điện di cho thấy các đoạn gen được thiết kế mồi đều xuất hiện trên chó nhà, chó Phú Quốc (cả xoáy và không xoáy).

Đánh giá tần suất gen R và r trong quần thể chó quan sát bằng phương pháp Livak cải tiến Pfaffl (bảng 2 và 3)

Mỗi cá thể quan sát hay kiểm tra (chó Phú Quốc) sẽ có 4 kết quả RCN (set1/set 3, set1/set4, set2/set3 và set2/set4), tính trung bình cộng ta sẽ có được RCN trung bình của mỗi cá thể [6].

Bảng 2. Số liệu chu kỳ ngưỡng Ct và số biến thể bản sao ước lượng RCN của các cá thể chó quan sát, bao gồm 3 chó nhà và 15 chó Phú Quốc.

STT/cặp mồi	set1	set2	set3	set4	RCN
Chó nhà (đối chứng)					
DC1	24,772	24,0187	25,2165	26,6140	
DC2	22,894	22,1978	23,3048	24,5964	
DC3	25,690	24,9096	26,1519	27,6012	
Trung bình	24,45192	23,7087	24,89108	26,27054	
Chó Phú Quốc (quan sát)					
PQ4	23,749	24,878	25,85	25,951	1,422299
PQ5	21,072	21,935	23,126	22,809	1,331038
PQ6	27,365	28,215	29,223	29,265	1,242135
PQ7	21,026	21,626	22,105	22,799	0,880758
PQ8	(âm tính)	24,616	23,721	25,488	(âm tính)
PQ9	24,794	25,032	27,542	27,034	2,370577
PQ10	23,586	23,786	26,36	25,865	2,440037
PQ11	22,189	22,837	24,68	24,868	2,058692
PQ12	20,118	20,818	22,682	22,544	2,012307
PQ13	22,301	23,173	24,539	24,63	1,626127
PQ14	21,931	22,447	23,792	23,465	1,240628
PQ15	19,891	21,336	22,063	21,852	1,349758
PQ16	20,89	21,276	23,19	23,075	1,792784
PQ17	21,938	22,932	24,152	24,024	1,503264
PQ18	22,73	23,887	23,964	24,661	0,892569

Tất cả 18 mẫu điện di của từng set mồi được thực hiện phản ứng real-time PCR. Ba mẫu chứng từ chó nhà được lấy trung bình cho từng set mồi và sử dụng như một vật đối chứng trong công thức Livak. Các mẫu chó Phú Quốc đều có chu kỳ ngưỡng cho từng set mồi, trong đó trừ mẫu PQ8 không xuất hiện chu kỳ ngưỡng (âm tính) với set mồi thứ nhất.

Bảng 3. Tổng hợp chu kỳ ngưỡng và kiểu hình nhằm đánh giá ước lượng kiểu gen của quần thể quan sát.

STT	RCN	Kiểu hình	Kiểu gen	Tần suất quan sát		
PQ4	1,422299	Chó cái, có xoáy	R/r	R/R	5/15	33%
PQ5	1,331038	Chó cái, có xoáy	R/r	R/r	7/15	47%
PQ6	1,242135	Chó đực, có xoáy	R/r	r/r	2/15	13%
PQ7	0,880758	Chó đực, không xoáy	r/r	NA	1/15	7%
PQ8	(âm tính)	Chó đực, có xoáy	NA	Sai biệt quan sát		
PQ9	2,370577	Chó đực, có xoáy	R/R	R/R	R/r	r/r
PQ10	2,440037	Chó đực, có xoáy	R/R	33%	47%	13%
PQ11	2,058692	Chó đực, có xoáy	R/R	25%	50%	25%
PQ12	2,012307	Chó cái, có xoáy	R/R	+7%	-3%	-12%
PQ13	1,626127	Chó đực, có xoáy	R/r			
PQ14	1,240628	Chó cái, có xoáy	R/r			
PQ15	1,349758	Chó đực, có xoáy	R/r			
PQ16	1,792784	Chó cái, có xoáy	R/R			
PQ17	1,503264	Chó đực, có xoáy	R/r			
PQ18	0,892569	Chó đực, không xoáy	r/r			

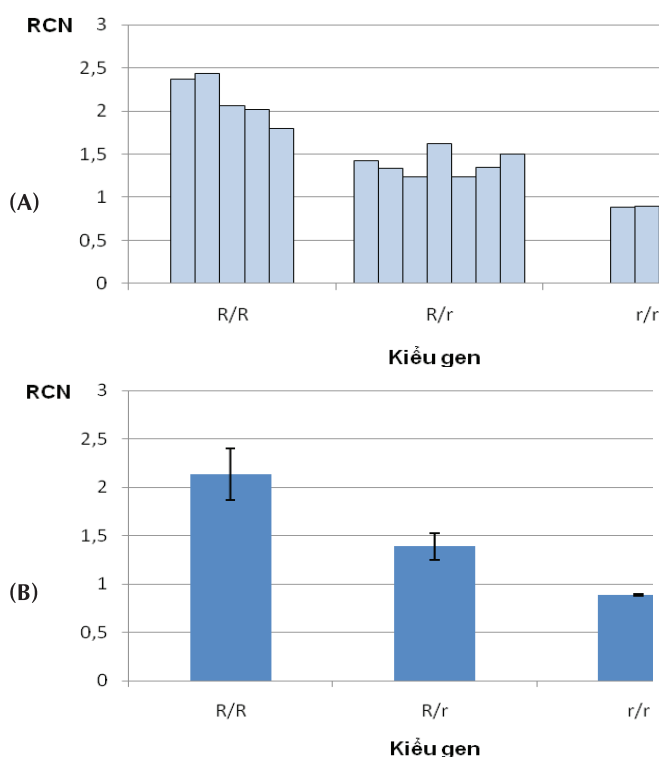
Thảo luận

Nghiên cứu dựa trên các công bố của Hillbertz và cộng sự [4], Waldo và cộng sự [6] cũng như của Drazovska và cộng sự [5] khi nghiên cứu về kiểu gen xoáy lưng trên chó xoáy châu Phi và Thái Lan. Hiện nay trên thế giới đã nhận diện 3 dòng chó xoáy lưng, trong đó chó xoáy châu Phi và Thái lan đã được công nhận và nghiên cứu rất nhiều. Chó xoáy Phú Quốc của Việt Nam hiện nay vẫn chưa được công bố và công nhận về các dòng chó trên thế giới và do đó chúng được xếp vào nhóm chó lưng xoáy Thái Lan. Tuy nhiên, các nghiên cứu gần đây của Tran Hoang Dung và cộng sự [10], Quan Ke Thai và cộng sự [11], Quan Quoc Dang và cộng sự [12] cho thấy các điểm khác biệt trong hình thái và di truyền của dòng chó xoáy Phú Quốc, Việt Nam so với chó xoáy Thái Lan cũng như về tập tính và thói quen.

Việc bảo tồn và phát triển dòng chó này là nhu cầu thiết yếu, đặc biệt khi tính trạng xoáy lưng có liên quan đến nguyên nhân gây thoái hóa và tử vong trong quần thể. Quá trình lai tạo và lấy lan nguồn gen từ giống chó khác, nhất là dòng chó xoáy Thái Lan có thể làm gia tăng triệu chứng bệnh di truyền DS trên chó xoáy Phú Quốc, gây thoái hóa giống và suy yếu quần thể do bệnh phát tán.

Nghiên cứu bước đầu cho thấy, tần suất của kiểu gen

đồng hợp trội R/R gia tăng trong quần thể so với định luật Hardy-Weinberg về tính trạng di truyền trên NST thường (33% quan sát so với 25% lý thuyết), đồng thời quá trình chọn tạo giống xoáy làm mất đi hoặc sụt giảm kiểu hình không có xoáy trên chó Phú Quốc (r/r). Đây là kiểu hình quan trọng trong quá trình lai tạo và giữ giống, vì sẽ tạo ra cá thể mang kiểu lông xoáy có gen dị hợp (R/r) - kiểu gen cân bằng và ổn định nhất trong quần thể, hạn chế tối đa biểu hiện và lây lan bệnh DS trong quần thể chó Phú Quốc lai tạo. Kết quả này tương tự như các nghiên cứu trên chó xoáy châu Phi và Thái Lan trước đây về tần suất gen xoáy lưng trong quá trình nuôi nhốt và lai tạo giống chó [5].



Hình 3. Số biến thể gen (RCN) của các cá thể quan sát (A) và số biến thể gen trung bình của kiểu gen đồng hợp trội (R/R), dị hợp (R/r), đồng hợp lặn (r/r) của gen xoáy lưng trên chó Phú Quốc (B).

Theo kết quả quan sát và thực nghiệm áp dụng từ quy trình của Waldo và cộng sự trên chó xoáy châu Phi và kết hợp kiểu hình cho thấy, bước đầu có thể xác định được kiểu gen của kiểu hình xoáy lưng trên chó xoáy Phú Quốc.

Với những cá thể chó Phú Quốc không xoáy lưng, RCN có giá trị tương đương giá trị RCN chuẩn là 1, tương tự như mẫu đối chứng trên các cá thể chó nhà không phải chó xoáy lưng Phú Quốc. Với những chó Phú Quốc mang tính trạng xoáy lưng, RCN sẽ có hai khoảng giá trị, gần giá trị RCN

chuẩn 1,5 hoặc 2. Nếu giá trị RCN gần giá trị RCN chuẩn là 1,5 thì chó sẽ có kiểu gen dị hợp (R/r). Nếu giá trị RCN gần giá trị RCN chuẩn là 2 thì chó sẽ có kiểu gen đồng hợp (R/R) (hình 3).

Đột biến xoáy lưng của chó xoáy châu Phi và Thái Lan nằm trong khu vực 133 kb trên NST số 18 [4], dựa trên phương pháp của Waldo và cộng sự, đã xác định ở chó Phú Quốc, Việt Nam cũng có những đoạn tương tự hai dòng chó đã nghiên cứu [6]. Theo các nghiên cứu gần đây của Drazovska và cộng sự thì 10% số lượng cá thể chó xoáy châu Phi mang kiểu gen đồng hợp và dị hợp trội (R/R và R/r) không thể biểu hiện ra kiểu hình xoáy lưng, giả thiết có thể là do môi trường và dinh dưỡng cũng như khả năng thích nghi với bệnh tật nhằm tồn tại và phát triển trên động vật hữu nhũ [5]. Do đó, cần mở rộng thêm số lượng cá thể nghiên cứu nhằm đánh giá chính xác tần suất của kiểu gen trên kiểu hình xoáy lưng và chế độ dinh dưỡng cung cấp cho quá trình nuôi tại Việt Nam nhằm đánh giá chính xác và tiên lượng kiểu gen có khả năng xuất hiện trong quá trình lai tạo.

Nghiên cứu cũng cho thấy sự sụt giảm các kiểu gen đồng hợp lặn của kiểu hình xoáy lưng, đây là cảnh báo cần chú ý vì các cá thể đồng hợp lặn có vai trò quan trọng trong việc lai tạo thành các cá thể dị hợp, đảm bảo tính cân bằng về kiểu gen của quần thể. Sự cân bằng có vai trò rất quan trọng trong quá trình bảo tồn và phát triển dòng chó xoáy lưng đặc trưng của Việt Nam.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, sử dụng 4 cặp môi theo Waldo và cộng sự khi nghiên cứu trên chó xoáy châu Phi cho thấy phù hợp với chó xoáy Phú Quốc tại Việt Nam. Kết quả cho thấy, tần suất kiểu gen đồng hợp và dị hợp của kiểu hình xoáy lưng trên chó xoáy Phú Quốc (*Canis familiaris*) tại Việt Nam trong nghiên cứu này là khá cân bằng, trong đó kiểu gen đồng hợp trội (R/R) chiếm 33%, kiểu gen đồng hợp lặn (r/r) chiếm 13% và kiểu gen dị hợp (R/r) chiếm 47%. Tuy nhiên, kết quả cũng cho thấy có xu thế gia tăng kiểu gen đồng hợp trội của kiểu hình xoáy lưng, và có xu hướng giảm kiểu gen đồng hợp lặn, gây nên sự mất cân bằng trong quần thể chó Phú Quốc. Kết quả nghiên cứu cũng mở ra hướng mới trong bảo tồn và lai tạo chó Phú Quốc nhằm hạn chế sự phát tán bệnh viêm xoang thần kinh (DS), thường có tỷ lệ rất cao trong các cá thể chó có kiểu gen đồng hợp trội của tính trạng xoáy lưng; đồng thời cần tiếp tục nghiên cứu nhằm xác định các chỉ thị sinh học đặc trưng của dòng chó quý hiếm này.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ cho đề tài cấp nhà nước thuộc Chương trình Quỹ gen để thực hiện nghiên cứu này (Hợp đồng số 01/2015-HĐ-NVQG).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.M. Evans, K. White (1997), *Book of the Bitch A Complete Guide to Understanding and Caring for Bitches*, Ringpress Books Ltd, Gloucestershire, England, pp.71-75.
- [2] N.H. Hillbertz (2005), "Inheritance of dermoid sinus in the Rhodesian ridgeback", *J. Small Anim. Pract.*, **46(2)**, pp.71-74.
- [3] N.H. Hillbertz, G. Andersson (2006), "Autosomal dominant mutation causing the dorsal ridge predisposes for dermoid sinus in Rhodesian ridgeback dogs", *J. Small Anim. Pract.*, **47(4)**, pp.184-188.
- [4] N.H. Salmon Hillbertz, M. Isaksson, E.K. Karlsson, E. Hellmén, G.R. Pielberg, P. Savolainen, C.M. Wade, H. von Euler, U. Gustafson, A. Hedhammar, M. Nilsson, K. Lindblad-Toh, L. Andersson, G. Andersson (2007), "Duplication of FGF3, FGF4, FGF19 and ORAOV1 causes hair ridge and predisposition to dermoid sinus in Ridgeback dogs", *Nature Genetics*, **39(11)**, pp.1318-1320.
- [5] M. Drazovska, K. Sivikova, J. Dianovsky, M. Hornak (2016),

"Comparative genomic hybridization in detection of DNA changes in canine lymphomas", *Anim. Sci. J.*, **88(1)**, pp.27-32.

[6] J.T. Waldo, K.S. Diaz (2015), "Development and validation of a diagnostic test for Ridge allele copy number in Rhodesian Ridgeback dogs", *Canine Genet. Epidemiol.*, **2**, p.2.

[7] P.W. Gunning, U. Ghoshdastider, S. Whitaker, D. Popp, R.C. Robinson (2015), "The evolution of compositionally and functionally distinct actin filaments", *J. Cell Sci.*, **128(11)**, pp.2009-2019.

[8] K.J. Livak, T.D. Schmittgen (2001), "Analysis of relative gene expression data using real-time quantitative PCR and the 2⁻(Delta Delta C(T)) Method", *Methods*, **25(4)**, pp.402-408.

[9] Michael W. Pfaffl (2004), *A-Z of quantitative PCR* (Editor: S.A. Bustin), International University Line (IUL) La Jolla, CA, USA, Chapter 3, pp.87-112.

[10] Tran Hoang Dung, Thai Ke Quan, Nguyen Thanh Cong, Chung Anh Dung, Tran Van Hieu (2016), "Origin of Phu Quoc ridgeback dog by using mitochondrial d-loop sequences", *Journal of Biology*, **38(2)**, pp.269-278.

[11] Quan Ke Thai, Van Hieu Huynh, Anh Dung Chung, Hoang Dung Tran (2016), "Evaluation of genetic diversity of Phu Quoc ridgeback dogs based on mitochondrial DNA Hypervariable-1 region", *Research Result. Physiology*, **3(9)**, pp.45-49.

[12] Quan Quoc Dang, et al. (2016), "Initially Observed Some Important Morphological Characteristics on Phu Quoc Ridgeback Dogs (*Canis familiaris*) in Vietnam", *International Journal of Science and Research (IJSR)*, **5(7)**, pp.719-725.

Nghiên cứu phương pháp hòa tách khuấy trộn để xử lý quặng urani vùng Pà Lừa - Pà Rông, so sánh với phương pháp hòa tách đông

Trần Thế Định*, Thân Văn Liên, Phạm Minh Tuấn, Lê Quang Thái, Vũ Khắc Tuấn, Phạm Thị Thủy Ngân, Nguyễn Hồng Hà, Lê Thị Hồng Hà, Trương Thị Ái, Nguyễn Quốc Hoàn, Hà Đình Khải

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

Ngày nhận bài 4/10/2017; ngày chuyển phản biện 6/10/2017; ngày nhận phản biện 10/11/2017; ngày chấp nhận đăng 15/11/2017

Tóm tắt:

Công nghệ xử lý quặng urani đã được nghiên cứu và đưa ra sản xuất với quy mô công nghiệp ở nhiều nước trên thế giới, hiện nay vẫn tiếp tục được nghiên cứu nhằm nâng cao hiệu suất thu hồi urani, đảm bảo hiệu quả kinh tế và hạn chế tác động có hại tới môi trường. Tùy thuộc vào từng đối tượng quặng và cấp hàm lượng urani mà người ta lựa chọn áp dụng các công nghệ hòa tách khác nhau.

Viện Công nghệ xạ hiếm đã và đang tiếp tục nghiên cứu các phương pháp hoà tách nhằm đạt hiệu suất thu hồi urani cao. Hoà tách khuấy trộn là lựa chọn đầu tiên nhằm đưa ra những điều kiện tối ưu về chi phí axit, chất oxy hoá... để đạt hiệu suất thu hồi cao nhất.

Trong bài báo này, các tác giả trình bày kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi urani từ quặng ($U = 1,188\%$) vùng Pà Lừa - Pà Rông (tỉnh Quảng Nam) theo phương pháp hoà tách khuấy trộn bằng axit sunfuric. Các kết quả của nghiên cứu này đã được so sánh với các kết quả nghiên cứu xử lý quặng urani bằng phương pháp hòa tách đông.

Từ khóa: Hoà tách đông, hòa tách khuấy trộn, quặng urani.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Trong chu trình nhiên liệu hạt nhân, hoà tách quặng urani là một trong những công đoạn quan trọng nhất. Mục tiêu của quá trình hoà tách là chuyển hóa chọn lọc và triệt để urani từ quặng vào dung dịch [1-3]. Trong những năm qua, Viện Công nghệ xạ hiếm đã tiến hành các nghiên cứu công nghệ hoà tách quặng cát kết vùng Pà Lừa và đã đạt được những kết quả nhất định. Quặng cát kết vùng Pà Lừa - Pà Rông (tỉnh Quảng Nam) là loại quặng nghèo, hàm lượng urani trung bình chỉ nằm trong khoảng 0,03-0,08% U_3O_8 . Tuy nhiên, cũng có những điểm quặng có hàm lượng urani tương đối cao, do vậy cần lựa chọn phương pháp hoà tách thích hợp để xử lý quặng urani, có thể áp dụng vào thực tế sản xuất sao cho đảm bảo tính khả thi và kinh tế [3-5]. Quá trình hoà tan urani vào dung dịch phụ thuộc vào các yếu tố sau: Cỡ hạt quặng, nồng độ axit, lượng chất oxy hóa và thời gian hoà tách.

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố chính như kích thước hạt, lượng chất oxy hóa, thời gian hòa tách, chi phí axit đến hiệu suất hòa tách quặng urani bằng phương pháp khuấy trộn để từ đó lựa chọn các thông số tối ưu cho quá trình hòa tách.

Phương pháp nghiên cứu

Mẫu quặng urani có hàm lượng $U = 1,188\%$; $Fe = 2,154\%$. Để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố cơ bản như kích thước hạt quặng, nồng độ axit, thời gian hòa tách, thể oxy hóa đến hiệu suất thu hồi urani, chúng tôi đã tiến hành các bước thực nghiệm như sau:

Ảnh hưởng của kích thước hạt đến hiệu suất thu hồi urani: Mẫu quặng được nghiền với độ mịn nghiền 95% (sử dụng bộ rây tiêu chuẩn Cole - Parmer USA) các cấp hạt -75 μm , -105 μm , -150 μm , -212 μm . Cân 500 g quặng cho vào cốc thủy tinh 1 lít, cho tiếp 500 ml nước vào cốc. Khuấy đều trên thiết bị khuấy với tốc độ 200 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Bổ sung từ từ axit sunfuric đặc (đã nạp trong buret với thể tích xác định và duy trì $pH = 1,0$ sao cho mức chi phí axit là 40 kg/tấn quặng). Sau khoảng 30 phút, dùng thìa rắc từ từ bột MnO_2 (85,2%, Trung Quốc) với chi phí 2 kg/tấn quặng. Tiếp tục khuấy thêm 12 h rồi tắt máy, lọc, rửa bã bằng axit H_2SO_4 loãng 0,1%. Thu và xác định thể tích toàn bộ dung dịch trong quá trình hòa tách. Phân tích nồng độ urani trong dung dịch để xác định hiệu suất thu hồi urani tương ứng với từng cấp hạt.

*Tác giả liên hệ: Tel: 0908422712

A research on processing PaLua - PaRong uranium ore by agitation leaching method, compared with heap leaching method

The Dinh Tran*, Van Lien Than, Minh Tuan Pham, Quang Thai Le,
Khac Tuan Vu, Thi Thuy Ngan Pham, Hong Ha Nguyen,
Thi Hong Ha Le, Thi Ai Truong, Quoc Hoan Nguyen, Dinh Khai Ha

Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, Vietnam Atomic Energy Institute

Received 4 October 2017; accepted 15 November 2017

Abstract:

Technologies for uranium ore processing have been studied and applied at industrial scale in many countries, yet being studied further to improve uranium recovery yield, assure economic effectiveness, and restrain hazardous effects on the environment. Depending on the kind of ores and uranium content, a suitable leaching technology would be selected. The Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements (ITRRE) has been studying leaching methods to obtain the high recovery efficiency of uranium. Agitation leaching was the first selection to determine optimum conditions, i.e. acid consumption, amount of oxidant, etc to obtain the highest recovery efficiency. In this article, the optimum parameters for processing uranium ore ($U = 1.188\%$) from the PaLua - PaRong area (Quang Nam province) by agitation leaching method using sulfuric acid were presented. The obtained data of the agitation leaching were compared with those of heap leaching technology.

Keywords: *Agitation leaching, heap leaching, uranium ore.*

Classification number: 2.4

Ảnh hưởng của chi phí chất oxy hoá đến hiệu suất thu hồi urani: Mẫu quặng được nghiền với độ mịn nghiền 95% cấp hạt -75 μm . Cân 500 g cho vào cốc thủy tinh 1 lít, cho tiếp 500 ml nước vào cốc. Khuấy đều trên thiết bị khuấy với tốc độ 200 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Bổ sung từ từ axit sunfuric đặc (đã nạp trong buret với thể tích xác định và duy trì pH = 1,0; chi phí axit 40 kg/tấn quặng). Sau khoảng 30 phút, dùng thìa rắc từ từ bột MnO_2 (85,2%, Trung Quốc) với chi phí 0, 1, 2, 3 kg/tấn quặng. Khuấy trong 12 h rồi tắt máy, lọc, rửa bã. Thu và xác định thể tích toàn bộ dung dịch trong quá trình. Xác định hiệu suất thu hồi urani tương ứng với từng mức chi phí chất oxy hóa.

Ảnh hưởng của thời gian hòa tách đến hiệu suất thu hồi urani: Mẫu quặng được nghiền với độ mịn nghiền 95% cấp hạt -75 μm . Cân 500 g cho vào cốc thủy tinh 1 lít, cho tiếp 500 ml nước vào cốc. Khuấy đều trên thiết bị khuấy với tốc độ 200 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Bổ sung từ từ axit sunfuric đặc (đã nạp trong buret với thể tích xác định và duy trì pH = 1,0; chi phí axit 40 kg/tấn quặng). Sau khoảng 30 phút, dùng thìa rắc từ từ bột MnO_2 (85,2%, Trung Quốc) với chi phí 2 kg/tấn. Sau các khoảng thời gian hòa tách 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 28 h thì tắt máy, lọc, rửa bã. Thu và xác định thể tích toàn bộ dung dịch trong quá trình. Xác định hiệu suất thu hồi urani tương ứng với từng thời gian hòa tách.

Ảnh hưởng của chi phí axit đến hiệu suất thu hồi urani: Mẫu quặng được nghiền với độ mịn nghiền 95% cấp hạt -75 μm . Cân 500 g cho vào cốc thủy tinh 1 lít, cho tiếp 500 ml nước vào cốc. Khuấy đều trên thiết bị khuấy với tốc độ 200 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Bổ sung từ từ axit sunfuric đặc (đã nạp trong buret với thể tích xác định và duy trì pH = 1,0; chi phí axit từ 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 kg/tấn quặng). Sau khoảng 30 phút, dùng thìa rắc từ từ bột MnO_2 (85,2%, Trung Quốc) với chi phí 2 kg/tấn. Khuấy trong 18 h rồi tắt máy, lọc, rửa bã. Thu và xác định thể tích toàn bộ dung dịch trong quá trình. Xác định hiệu suất thu hồi urani tương ứng với từng mức chi phí axit.

Hàm lượng urani trong quặng, trong dung dịch và trong bã quặng sau hòa tách được phân tích bằng phương pháp ICP-MS Agilent USA 7500a tại Phòng thí nghiệm VILAS 524 thuộc Trung tâm Phân tích, Viện Công nghệ xạ hiếm.

Hiệu suất hòa tách urani được xác định theo công thức:

$$H = (m_1/m_0) \times 100\%$$

Trong đó: m_0 là khối lượng urani có trong quặng hòa tách, m_1 là khối lượng urani thu được trong dung dịch hòa tách.

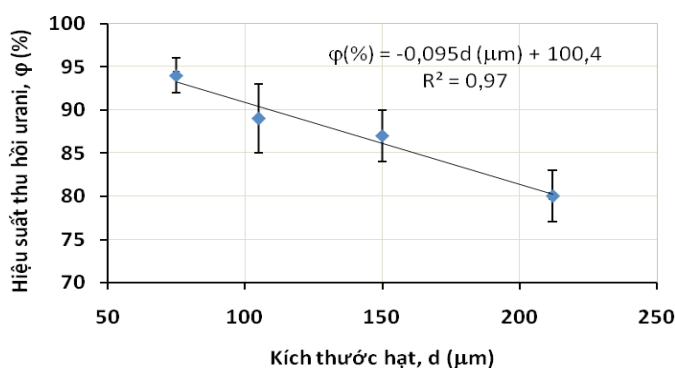
Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của kích thước hạt đến hiệu suất thu hồi urani

Thực tế các khoáng urani thường bị bao bọc bởi các khoáng đá không quặng, vì vậy việc gia công cơ học là nhằm giải phóng các khoáng urani khỏi vỏ bọc của đá không quặng, đồng thời giảm kích thước hạt quặng. Quá trình hòa tách quặng có thể được xem như tổ hợp của năm giai đoạn vật lý và hóa học như sau: Giai đoạn thứ nhất là ngoại khuếch tán tác nhân hòa tan urani (ion H^+) từ môi trường dung dịch đến lớp đúp là miền chuyển tiếp giữa dung dịch và bề mặt hạt quặng. Giai đoạn thứ hai là khuếch tán ion H^+ qua lớp đúp đến bề mặt hạt quặng. Giai đoạn thứ ba là khuếch tán ion H^+ vào bên trong hạt quặng. Giai đoạn thứ tư là quá trình hòa tan urani bằng ion H^+ . Giai đoạn thứ năm là khuếch tán ion uranyl đã hòa tan từ trong lòng hạt quặng qua lớp đúp vào dung dịch. Vì hòa tách được tiến hành bằng phương pháp khuấy trộn nên có thể khẳng định rằng, trong năm giai đoạn liên tiếp nêu trên thì giai đoạn nội khuếch tán ion uranyl từ bên trong hạt quặng (nội khuếch tán) ra dung dịch là có tốc độ thấp nhất, quyết định động học của cả quá trình hòa tách. Bởi vậy, trong công nghệ hòa tách khuấy trộn thì kích thước hạt quặng có ý nghĩa quan trọng quyết định hiệu suất của toàn bộ quá trình.

Việc xác định kích cỡ hạt quặng cần nghiên cứu có ý nghĩa rất quan trọng, nó quyết định khả năng tách urani ra khỏi quặng (như trình bày ở trên). Nếu nghiền quá mịn thì mặc dù hiệu suất hoà tách có thể tăng lên một chút nhưng vấn đề phân chia rắn - lỏng (bùn - dung dịch hòa tách) sẽ rất khó khăn, đồng thời chi phí cho việc nghiền cũng tăng lên rất nhiều. Vì vậy, cần lựa chọn được cỡ hạt thích hợp để tiến hành hòa tách sao cho vừa đảm bảo được hiệu suất thu hồi urani cao, vừa không gây ảnh hưởng đến các quá trình tiếp theo.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của kích thước hạt quặng đến hiệu suất thu hồi urani được chỉ ra ở hình 1.

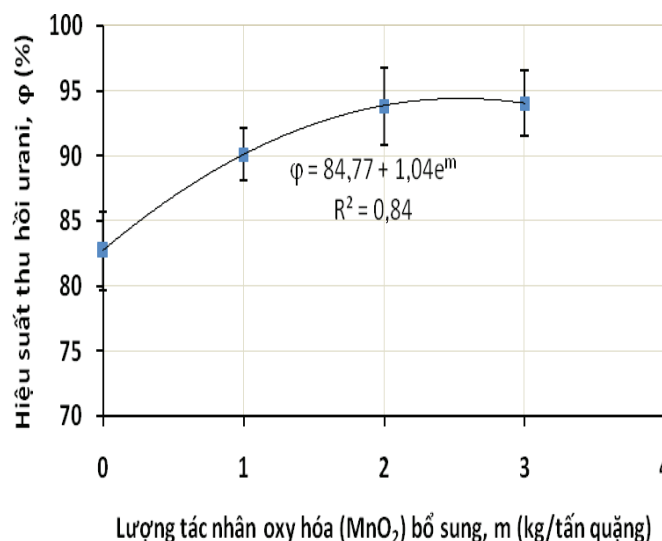


Hình 1. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến hiệu suất thu hồi urani.

Từ kết quả thực nghiệm được chỉ ra ở hình 1 cho thấy, kích cỡ hạt quặng càng nhỏ thì hiệu suất thu hồi càng cao. Tuy nhiên thực tế cho thấy, khi kích thước hạt quá nhỏ thì hiệu suất tách sắt cũng tăng nhanh so với urani, tính chọn lọc của hòa tách giảm đi. Vì vậy, cỡ hạt quặng thích hợp cho quá trình hoà tách urani là $-75 \mu m$.

Ảnh hưởng của lượng chất oxy hoá đến hiệu suất thu hồi urani

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng chất oxy hoá đến hiệu suất thu hồi urani được chỉ ra ở hình 2.

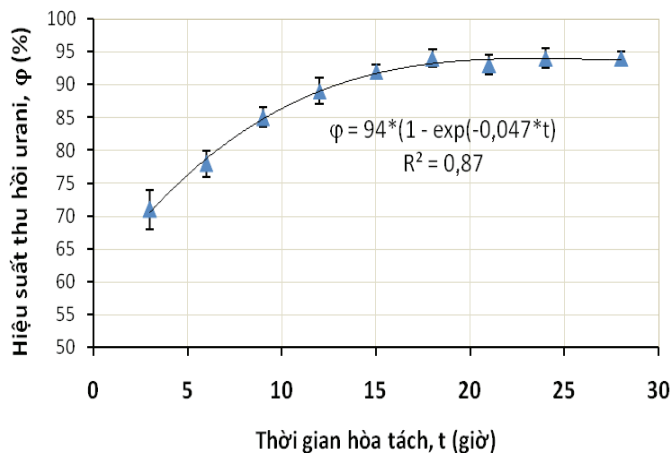


Hình 2. Ảnh hưởng của lượng chất oxy hoá đến hiệu suất thu hồi urani.

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy: Trong khoảng thế oxy hóa khử 450-530 mV, tương đương mức chi phí chất oxy hóa (MnO_2) là 2 kg/tấn quặng, hiệu suất thu hồi urani tăng không đáng kể do lượng Fe^{2+} đã chuyển hoàn toàn thành Fe^{3+} , khi đó nếu tiếp tục tăng thế oxy hóa dung dịch thì chủ yếu sẽ làm tăng quá trình hòa tan tạp chất. Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, chi phí chất oxy hoá được chọn là 2 kg/tấn quặng, vừa đạt hiệu suất thu hồi urani cao, 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 trong công đoạn tinh chế urani bằng trao đổi ion và chiết.

Ảnh hưởng của thời gian hòa tách đến hiệu suất thu hồi urani

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất thu hồi urani được chỉ ra ở hình 3.

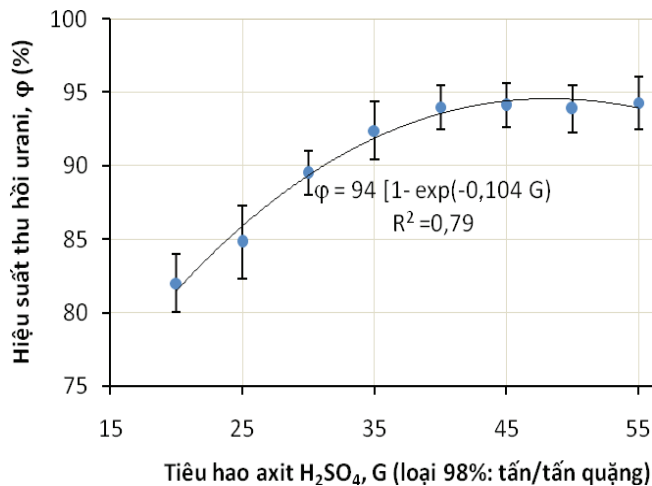


Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian hòa tách đến hiệu suất thu hồi urani.

Từ kết quả khảo sát cho thấy, thời gian phản ứng là 18 h cho hiệu suất thu hồi urani đạt 94,0%.

Ảnh hưởng của chỉ phí axit đến hiệu suất thu hồi urani

Kết quả thực nghiệm về ảnh hưởng của chỉ phí axit đến hiệu suất thu hồi urani được chỉ ra ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của chỉ phí axit đến hiệu suất thu hồi urani.

Từ kết quả khảo sát cho thấy, chỉ phí axit thích hợp là 40 kg/tấn quặng cho hiệu suất thu hồi urani đạt 94,0%.

So sánh phương pháp hòa tách khuấy trộn với phương pháp hòa tách đồng

Nhóm tác giả đã tiến hành thử nghiệm hoà tách quặng urani vùng Pà Lừa - Pà Rông theo phương pháp hòa tách đồng để có thông số so sánh với kết quả hòa tách khuấy trộn ở trên. Thí nghiệm được tiến hành trên cột hoà tách bằng nhựa PVC (đường kính 0,105 m và chiều cao 1,2 m). Quặng urani (1,188% U) được đập, nghiền và sàng đến kích thước

< 1 cm. Nạp 10 kg quặng (cỡ hạt < 1 cm) đã agglomerat hóa vào cột. Dùng bơm định lượng 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 lỏng 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 trong mỗi lần tưới để tính hiệu suất thu hồi urani sau mỗi lần tưới (thể tích tưới là lượng dung dịch axit sunfuric tưới từ trên đỉnh cột quặng được tính từ lúc bắt đầu tưới đến khi kết thúc tưới, còn thể tích thu là lượng dung dịch thu được ở dưới đáy cột sau khi để cột chảy hết của 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 (0,1%). Xác định thể tích dung dịch hòa tách và dung dịch rửa, phân tích hàm lượng urani, sắt trong dung dịch và bã quặng để tính hiệu suất thu hồi urani. Kết quả so sánh các thông số của quá trình được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1. So sánh các thông số của quá trình hoà tách quặng vùng Pà Lừa - Pà Rông bằng phương pháp hòa tách khuấy trộn và hòa tách đồng.

Các thông số	Hòa tách đồng	Hòa tách khuấy trộn
Kích thước quặng ban đầu	≤ 1 cm	≤ 75 μm
Tiêu hao axit H ₂ SO ₄ , kg/tấn quặng	45-50	40
Tiêu hao chất ô xy hoá MnO ₂ , kg/tấn quặng	4	2
Nồng độ U trong dung dịch hòa tách, g/l	1,0-1,6	5-8
Nồng độ Fe trong dung dịch hòa tách, g/l	8-11	1-2
Hiệu suất thu hồi urani, %	80,2	94,0

Do phương pháp hòa tách khuấy trộn yêu cầu kích thước hạt quặng nhỏ hơn rất nhiều, nên khi bổ sung axit, chất oxy hóa lại phải khống chế pH và thể oxy hóa khử ở mức độ nhất định. Vì vậy, phương pháp hòa tách khuấy trộn có ưu điểm là nồng độ urani trong dung dịch sau hòa tách và hiệu suất thu hồi urani cao hơn; tiêu hao axit, chất oxy hóa và nồng độ sắt thấp hơn khi so với phương pháp hòa tách đồng vì trong hòa tách đồng sử dụng axit sunfuric có nồng độ cao ngay từ ban đầu [3]. Chính vì nồng độ sắt trong dung dịch hòa tách thấp nên giai đoạn làm giàu, làm sạch dung dịch urani tiếp theo sẽ thuận lợi hơn. Tuy nhiên, hòa tách quặng có hàm lượng urani thấp, thấp hơn 1% theo U₃O₈, bằng công nghệ đánh đồng sẽ có hiệu quả hơn so với hòa tách khuấy trộn. Hòa tách khuấy trộn có hiệu quả cao khi xử lý quặng urani có hàm lượng cao nhưng phải nghiền mịn quặng dẫn đến tăng chi phí nghiền, phát sinh bụi nhiều và chi phí cho khâu lọc, rửa.

Như vậy, mỗi loại hình công nghệ, hoặc hòa tách đánh đồng, hoặc hòa tách khuấy trộn trong bình phản ứng đều có ưu điểm và nhược điểm riêng. Việc lựa chọn phương pháp hòa tách phù hợp phụ thuộc hoàn toàn vào thành phần khoáng vật, hóa học của quặng và mức độ yêu cầu tận thu urani từ quặng.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi urani từ quặng ($U = 1,188\%$) vùng Pà Lừa - Pà Rông (tỉnh Quảng Nam) bằng phương pháp hòa tách khuấy trộn đã được khảo sát kỹ. Các kết quả thực nghiệm cho thấy các thông số hòa tách tối ưu như sau:

- + Kích thước hạt quặng phù hợp cho quá trình hòa tách khuấy trộn khoảng 95% có cấp hạt $-75\ \mu\text{m}$;
- + Chi phí axit sunfuric thích hợp cho quá trình hòa tách: 40 kg/tấn quặng;

- + Chi phí tác nhân oxy hóa MnO_2 : 2 kg/tấn quặng;
- + Thời gian phản ứng: 18 h;

Với các điều kiện như trên hiệu suất thu hồi urani đạt $(94 \pm 3)\%$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] IAEA (1990), *Manual on Laboratory Testing for Uranium Ore Processing*, Vienna, Austria.
- [2] IAEA (1991), *Guidebook on the Development of Projects for Uranium Mining and Ore Processing*.
- [3] Thân Văn Liên (2013), "Xử lý mẫu công nghệ thu nhận urani", *Báo cáo tổng kết nhiệm vụ KHCN cấp nhà nước 2011-2012*, Hà Nội, 2013.
- [4] Cao Hùng Thái (2001), "Nghiên cứu lưu trình công nghệ điều chế urani kỹ thuật từ quặng Pà Lừa - An Đầm", *Báo cáo tổng kết đề tài KHCN cấp bộ*, Viện Công nghệ xạ hiếm - Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Hà Nội.
- [5] Cao Đình Thanh (1995), "Hoàn thiện quy trình công nghệ thiết bị thủy luyện quặng urani", *Báo cáo tổng kết đề tài KHCN cấp bộ*, Viện Công nghệ xạ hiếm - Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Hà Nội.

Ảnh hưởng của nồng độ Poly(D,L-lactide) và các thông số gia công lên hình thái vi hạt electrospray

Nguyễn Vũ Việt Linh^{1*}, Tiêu Tử Doanh², Nguyễn Thị Thanh Hiền³, Phạm Minh Cảnh⁴, Huỳnh Đại Phú^{1,4}

¹Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về vật liệu polymer và composit, Trường Đại học Bách khoa TP Hồ Chí Minh

²Phòng thí nghiệm công nghệ nano, Khu Công nghệ cao TP Hồ Chí Minh

³Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP Hồ Chí Minh

⁴Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 25/9/2017; ngày chuyển phản biện 27/9/2017; ngày nhận phản biện 25/10/2017; ngày chấp nhận đăng 30/10/2017

Tóm tắt:

Điều khiển quá trình giải phóng thuốc thông qua sự điều khiển hình thái và cấu trúc của vật liệu mang thuốc là vấn đề đang được các nhà nghiên cứu quan tâm, bởi sự giảm các tác dụng phụ của thuốc và nâng cao hiệu quả điều trị. Một trong các phương pháp hữu dụng chế tạo các hạt mang thuốc là electrospray nhờ các ưu điểm của nó như khả năng mang thuốc cao, dễ chế tạo, và phân hủy sinh học. Nghiên cứu này tập trung vào ảnh hưởng của nồng độ Poly(D,L-lactide) acid (PLA) trong dung môi chloroform và các thông số gia công như điện thế áp vào, khoảng cách thu mẫu đến hình thái vi hạt. PLA được sử dụng để chế tạo vi hạt bằng phương pháp electrospray bởi sự tương thích sinh học và khả năng phân hủy sinh học của nó. Hình thái của vi hạt sẽ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (SEM). Có thể điều khiển được hình thái của hạt và độ đồng nhất về hình thái bằng cách điều chỉnh nồng độ polyme (4,5%, 5% và 5,5% PLA), điện thế (18 kV và 24 kV) và khoảng cách thu mẫu (15 cm, 20 cm và 25 cm). Thông số tối ưu trong nghiên cứu này để tạo vi hạt hình cầu đồng nhất, ổn định là 5% PLA, 24 kV, 20 cm. Tuy nhiên, vi hạt vẫn có bề mặt nhẵn do sử dụng chloroform có tốc độ bay hơi cao.

Từ khóa: Electrospray, hình thái, Poly (D,L- lactide), SEM, vi hạt.

Chỉ số phân loại: 2.5

Giới thiệu

Trong vài thập kỷ qua, các nhà khoa học đã tiến hành nghiên cứu và chế tạo các hệ vật liệu mang thuốc và dẫn thuốc để nâng cao hiệu quả điều trị và tránh các tác dụng phụ của thuốc, đặc biệt là đối với bệnh tiêu đường và ung thư. Bên cạnh các vật liệu mang thuốc như hydrogel, mixel, màng đa lớp..., phương pháp electrospray đã được sử dụng để chế tạo các vi hạt polyme ứng dụng trong dược phẩm và y học. Vi hạt electrospray chứa thuốc sẽ đi vào cơ thể người qua đường uống, tiêm hoặc hít [1, 2]. Quá trình giải phóng thuốc ra khỏi các vi hạt này thông qua quá trình ăn mòn dần nền polyme bởi môi trường sinh học trong cơ thể, quá trình này xảy ra bởi sự phân hủy liên kết ester của Polylactide acid [3]. Như vậy, điều khiển được hình thái và kích thước vi hạt sẽ giúp điều khiển được quá trình giải phóng thuốc ra khỏi vi hạt polyme [4, 5]. Hình thái hạt electrospray bị ảnh hưởng bởi các thông số như bản chất polyme (loại polyme, khối lượng phân tử), dung môi (tốc độ bay hơi, sức căng bề mặt và độ dẫn điện), nồng độ polyme trong dung dịch và lưu lượng phun [1, 6-9]. Sự ổn định về hình thái của hạt electrospray chỉ đạt được khi thực hiện ở chế độ phun

cone-jet [10]. Ở nồng độ polyme thấp, vi hạt có hình dạng màng, đĩa hoặc bán cầu, tăng nồng độ thì tạo được hạt cầu, tuy nhiên khi nồng độ cao, vượt giá trị tới hạn của chuỗi rối polyme trong giọt electrospray thì dẫn đến hình thành các hạt dính sợi, thậm chí sợi nếu nồng độ đủ lớn [7, 11-13]. Trọng lượng phân tử lớn có thể tạo được hạt cầu mặc dù ở nồng độ thấp do số lượng chuỗi rối tạo ra nhiều nhờ vào mạch polyme dài [7]. Trong một nghiên cứu khác của nhóm tác giả, loại polyme và khối lượng phân tử khác nhau của PLA tạo ra các hình thái và kích thước vi hạt khác nhau mặc dù sử dụng cùng nồng độ polyme [14].

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của nồng độ PLA trong chloroform, các thông số gia công như điện thế và khoảng cách thu mẫu lên hình thái vi hạt chế tạo bằng phương pháp electrospray sẽ được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. Hình thái và kích thước của vi hạt PLA được điều khiển bằng cách điều chỉnh các thông số chế tạo hạt. Nghiên cứu tiếp theo sẽ khảo sát ảnh hưởng của hình thái và kích thước hạt lên quá trình giải phóng của thuốc trên mô hình invitro.

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenvvietlinh@hcmut.edu.vn

Influence of Poly(D,L-lactide) and processing parameters on morphology of electrosprayed microparticles

Vu Viet Linh Nguyen^{1*}, Tu Doanh Tieu², Thi Thanh Hien Nguyen³, Minh Canh Pham⁴, Dai Phu Huynh^{1,4}

¹National Key Laboratory of Polymer and Composite Materials, Ho Chi Minh City University of Technology

²Nanotechnology Laboratory, Saigon Hi-tech Park

³Ho Chi Minh City University of Food Industry

⁴Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology

Received 25 September 2017; accepted 30 October 2017

Abstract:

Controlling the release of drug by controlling the morphology and structure of drug loaded microparticles has attracted attention from researchers due to its benefits of reducing the side effects of drugs and improving effectively the treatment. The electrospray is the useful method to fabricate drug loaded microparticles because of its advantages such as high drug loaded capacity of microparticles, easy manufacture, and biodegradability. This study focused on the effects of the Poly(D,L-lactide) acid (PLA) concentration in chloroform solvent and processing parameters such as applied voltage, collecting distance on the microparticles morphology. PLA was used to fabricate microparticles by the electrospray method because of its biocompatibility and biodegradability. Morphology of the particles was observed by the Transmission Electron Microscopy (SEM). The morphology of the particles and the uniformity of the morphology were able to control by adjusting the polymer concentrations (4.4, 5, and 5.5% PLA), voltages (18 kV and 24 kV) and collecting distances (15 cm, 20 cm, and 25 cm). In this study, the optimal parameters which created the uniform and stable spherical particles were 5% PLA, 24 kV, and 20 cm. However, the particles surface was still wrinkle due to using chloroform which has a high evaporation rate.

Keywords: Electrospray, microparticle, morphology, Polylactide acid, SEM.

Classification number: 2.5

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

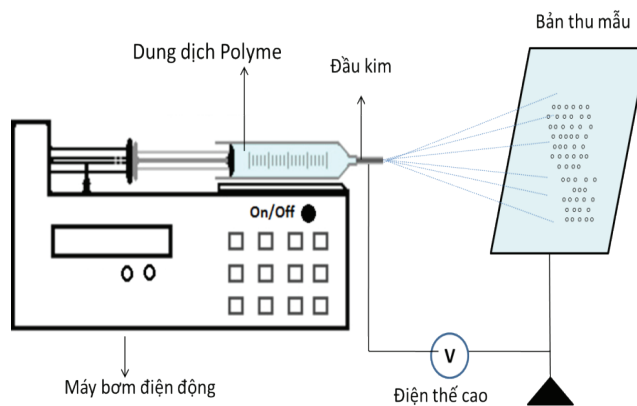
Nguyên liệu

Poly (D,L-lactide) acid (PLA) của hãng Sigma aldrich - Mỹ, trọng lượng phân tử $M_w = 75.000-120.000$ mol/g. Dung môi chloroform của Prolabo - Pháp, độ tinh khiết 99,8% và nhiệt độ sôi 61°C.

Phương pháp nghiên cứu

Chuẩn bị dung dịch phun PLA: Đầu tiên PLA được hòa tan trong dung môi chloroform với nồng độ polyme lần lượt là 4,5%, 5% và 5,5% (khối lượng/khối lượng) bằng máy khuấy từ trong 2-2,5 h ở nhiệt độ phòng. Sau đó để dung dịch PLA ổn định trong 20-30 phút nhằm loại bỏ hoàn toàn các bọt khí trong dung dịch.

Chế tạo vi hạt electrospray PLA: Cho dung dịch PLA vào xylanh 25 ml, có gắn kim tiêm loại 20G (đường kính trong của kim là 0,603 mm) vào đầu xylanh. Kim tiêm cần được cắt và mài nhẵn ở đầu kim. Tiếp tục lắp xylanh vào hệ thống bơm Micropump Top-5300 (Nhật Bản), có thể điều chỉnh được lưu lượng phun từ 0,1 ml/h đến 100 ml/h. Áp điện thế cao gồm 18 kV và 24 kV vào đầu kim và bản thu mẫu như hình 1. Bản cực thu mẫu là tấm kim loại có phủ một lớp nhôm mỏng. Dưới tác dụng của điện trường, các giọt dung dịch polyme mang điện sẽ di chuyển từ đầu kim đến bản thu mẫu tạo thành các vi hạt PLA. Mẫu sau khi phun sẽ được để ở nhiệt độ phòng trong 48 h cho dung môi bay hơi hoàn toàn.



Hình 1. Hệ thống electrospray chế tạo vi hạt PLA [14].

Phương pháp đánh giá hình thái và kích thước của vi hạt electrospray: Hình thái của vi hạt được quan sát và ghi lại bởi kính hiển vi điện từ quét (Scanning Electron Microscopy - SEM) Hitachi S-4800, Nhật Bản tại Phòng thí nghiệm công nghệ nano, Trung tâm Nghiên cứu và phát triển, Khu Công nghệ cao TP Hồ Chí Minh. Các mẫu trước khi chụp SEM đã được phủ một lớp Platin. Điện thế gia tốc

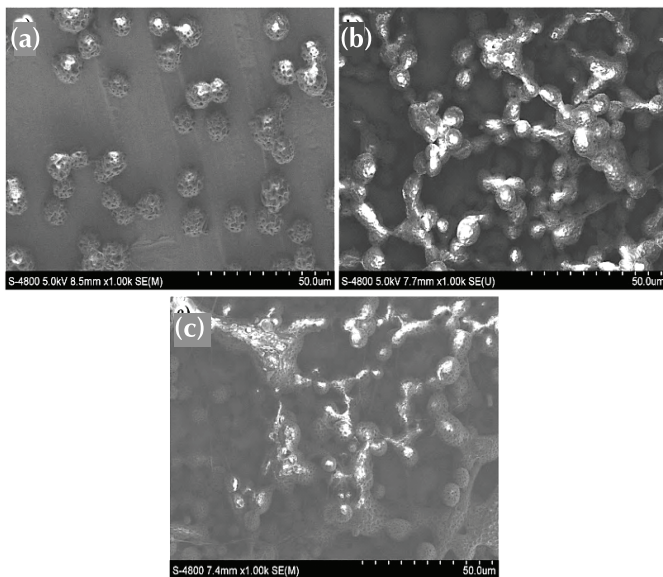
trong quá trình quét là 5 kV.

Kích thước hạt PLA được đo bằng phần mềm ImageJ trên ảnh SEM và độ phân bố kích thước hạt được tính toán bằng phần mềm Minitab.

Kết quả

Ảnh hưởng của nồng độ PLA lên hình thái vi hạt

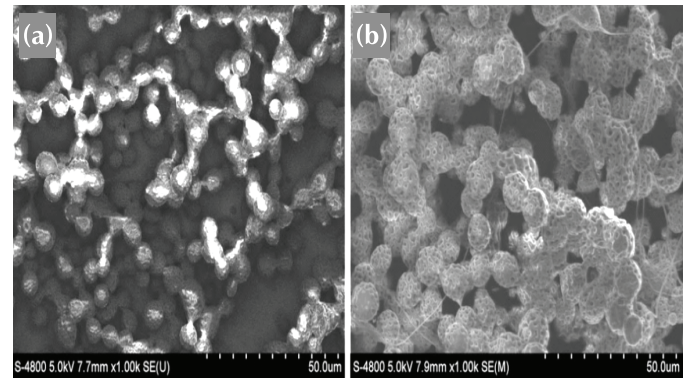
PLA được pha trong dung môi chloroform ở 3 nồng độ % PLA là 4,5%, 5% và 5,5% (khối lượng/khối lượng). Thông số chế tạo hạt của máy được thiết lập cố định như sau: Điện thế phun: 18 kV, khoảng cách từ đầu kim đến bản thu mẫu: 15 cm, lưu lượng phun là 1 ml/h khi tiến hành khảo sát với các % PLA khác nhau. Sản phẩm hạt thu được được đánh giá qua ảnh SEM.



Hình 2. Ảnh SEM của vi hạt PLA ở các nồng độ khác nhau: (a) 4,5%, (b) 5% và (c) 5,5% (18 kV, 15 cm, 1 ml/h, 20G).

Ảnh hưởng của điện thế áp vào lên hình thái vi hạt PLA

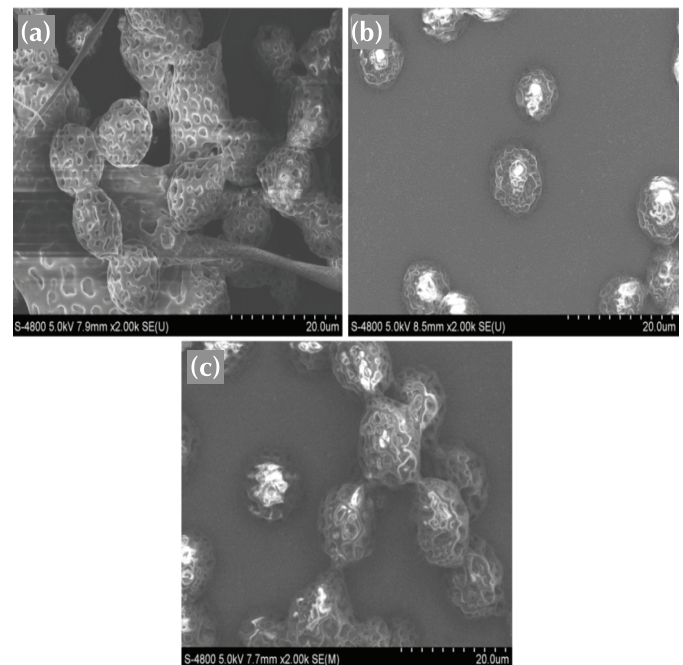
Sau khi chọn lựa nồng độ PLA phù hợp để tạo hình thái hạt vi cầu, tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của điện thế áp vào hệ lên hình thái và kích thước hạt vi cầu. Thông số chế tạo được thiết lập bao gồm 5% PLA, khoảng cách từ đầu kim đến bản thu mẫu: 15 cm, lưu lượng phun là 1 ml/h, điện thế được khảo sát ở 2 giá trị là 18 kV và 24 kV. Hình 3 là kết quả ảnh SEM ở 18 kV (3a) và 24 kV (3b).



Hình 3. Ảnh SEM của vi hạt PLA ở điện thế khác nhau: (a) 18 kV và (b) 24 kV (5% PLA, 15 cm, 1 ml/h, 20G).

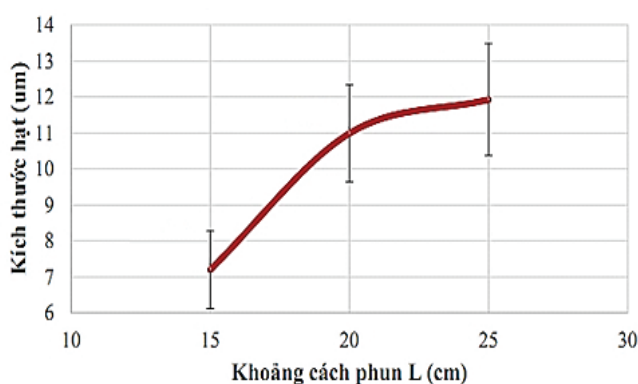
Ảnh hưởng của khoảng cách thu mẫu lên hình thái và kích thước vi hạt

Hình 4 là ảnh SEM của các vi hạt PLA chế tạo bằng phương pháp electrospray ở các thông số sau: Điện thế 18 kV, 5% PLA, lưu lượng phun là 1 ml/h, khoảng cách từ đầu kim đến bản thu mẫu: 15 cm (4a), 20 cm (4b) và 25 cm (4c).



Hình 4. Ảnh SEM của vi hạt PLA ở các khoảng cách khác nhau: (a) 15 cm, (b) 20 cm và (c) 25 cm (5% PLA, 24 kV, 1 ml/h, 20G).

Sau đó ảnh SEM được sử dụng để tính kích thước hạt PLA, hình 5 là biểu đồ thể hiện sự ảnh hưởng của khoảng cách phun lên kích thước hạt PLA.



Hình 5. Ảnh hưởng của khoảng cách phun lên kích thước hạt electro spray PLA (5% PLA, 24 kV, 1 ml/h, 20G).

Bàn luận

Ở nồng độ PLA thấp 4,5%, hạt có hình thái cầu, tuy nhiên có nhiều lỗ rỗng, khuyết do thiếu polyme (hình 2a). Tăng nồng độ PLA lên 5%, thì hạt cầu đã mất đi các phần rỗng và khuyết; tiếp tục tăng PLA lên 5,5%, các hạt dính sợi và các hạt thuôn dài xuất hiện (hình 2b và 2c). Nguyên nhân là do khi tăng nồng độ polyme, số lượng chuỗi rối trong giọt electro spray tăng lên và nhờ vậy hạt PLA không còn bị rỗng và khuyết (5% PLA), nhưng khi chuỗi rối hình thành quá nhiều sẽ tạo hạt thuôn dài (5,5% PLA). Hình thái hạt ở tất cả các nồng độ PLA đều nhẵn nhéo là do sử dụng dung môi chloroform có tốc độ bay hơi cao làm cho bề mặt của giọt electro spray khi bay đến bản thu hóa cứng, trong khi đó bên trong hạt cầu vẫn còn dung môi. Sau một thời gian, dung môi bên trong hạt PLA di chuyển ra ngoài môi trường, đồng thời có sự khuếch tán của các mạch polyme bên trong vi hạt, dẫn đến bề mặt hạt bị nhẵn nhéo. Như vậy, 5% PLA tạo được hạt cầu, nên nồng độ này được dùng để nghiên cứu những ảnh hưởng của thông số gia công lên hình thái vi hạt PLA.

Trong hình 3, vi hạt có hình thái cầu ở nồng độ 5% PLA trong dung môi chloroform, lưu lượng phun là 1 ml/h, khoảng cách từ đầu kim đến bản thu là 15 cm ở cả 2 mức điện thế là 18 kV và 24 kV. Tuy nhiên ở điện thế 18 kV, các vi hạt chưa tách rời hoàn toàn mà bị dính vào nhau (hình 3a), nguyên nhân là do mức điện thế 18 kV không tạo ra lực điện trường đủ mạnh, trong trường hợp này là lực đẩy Culong, để tách giọt electro spray thành các vi hạt trong quá trình chúng bay từ đầu phun đến bản thu mẫu. Ở điện thế 24 kV, các vi hạt PLA đã tách rời nhau nhưng lại xuất hiện các sợi tơ mỏng giữa các hạt (hình 3b). Hiện tượng này được giải thích là do trong quá trình giọt electro spray bay từ đầu kim đến bản thu, xảy ra 2 quá trình là lực đẩy Culong tách giọt electro spray thành các giọt sơ cấp rồi đến vi hạt, và lực hút điện trường phát sinh giữa đầu kim tích điện dương và bản

thu tích điện âm, có một sợi tơ mỏng hình thành giữa các hạt sau khi chúng bị chia tách. Ngay tại thời điểm sợi tơ hình thành, dung môi bay hơi hoàn toàn sẽ làm hóa cứng sợi tơ.

Khi khoảng cách từ đầu kim đến bản thu mẫu (khoảng cách thu mẫu) gần (15 cm), các hạt PLA bị dính vào nhau và biến dạng, nguyên nhân là do dung môi vẫn còn trong các vi hạt nên khi bay đến va vào bản thu, các hạt bị thay đổi hình dạng và bết dính vào nhau. Bên cạnh đó, trong quá trình chia tách bởi lực Culong và bay đến bản thu, khoảng cách gần làm cho hạt không đủ thời gian chia tách đã bay đến bản thu (hình 4a). Tăng khoảng cách thu mẫu lên 20 cm, các vi hạt PLA đủ thời gian để chia tách nên kết quả trên ảnh SEM là các hạt rời rạc (hình 4b). Tuy nhiên, khi khoảng cách thu là 25 cm, các vi hạt lại bị dính vào nhau (hình 4c). Hiện tượng này là do khoảng cách giữa đầu phun và bản thu tăng, làm giảm lực điện trường và lực đẩy Culong không đủ mạnh để tách rời hoàn toàn các vi hạt.

Kết quả cho thấy, kích thước hạt và độ lệch chuẩn tăng dần khi khoảng cách phun tăng dần (hình 5). Ở khoảng cách 15 cm, kích thước hạt trung bình là 7,2 μm và độ lệch chuẩn StDev = 1,082. Tăng khoảng cách lên 20 cm, kích thước hạt trung bình 10,99 μm và có độ lệch chuẩn StDev = 1,352. Ở 25 cm, kích thước hạt trung bình 11,93 μm và có độ lệch chuẩn StDev = 1,552. Hiện tượng này được giải thích là do khi tăng khoảng cách, lực điện trường giảm làm cho lực Culong giảm. Vì vậy, càng tăng khoảng cách thì kích thước hạt càng tăng do lực điện trường càng giảm, dẫn đến quá trình phân tách hạt không tốt, kết quả là độ đồng đều về kích thước hạt giảm, độ lệch chuẩn càng tăng.

Kết luận

Hình thái của vi hạt PLA chế tạo bằng phương pháp electro spray bị ảnh hưởng bởi các thông số chế tạo như nồng độ polyme, điện thế áp vào và khoảng cách từ đầu kim đến bản thu mẫu. Ở nồng độ PLA 5%, các chuỗi rối polyme hình thành vừa đủ để tạo được vi hạt hình cầu, tuy nhiên bề mặt hạt bị nhẵn do sử dụng dung môi có tốc độ bay hơi cao là chloroform. Trong các điều kiện khảo sát, thông số chế tạo tối ưu để hình thành hạt cầu rời rạc và đồng nhất là 24 kV và 20 cm.

Nghiên cứu này vẫn chưa tạo được các hạt có bề mặt nhẵn, các hạt đồng nhất và có tính lặp lại. Trong các nghiên cứu tới, các dung môi hoặc hệ dung môi có tốc độ bay hơi chậm hơn, và độ dẫn điện cao hơn sẽ được sử dụng để làm dung môi chế tạo hạt như dichloroethane và acetonitrile. Lưu lượng phun và các loại đầu kim sẽ được khảo sát để đánh giá ảnh hưởng lên hình thái và kích thước hạt.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh (VNU-HCM), trong khuôn khổ đề tài mã số B2015 -20a-01. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N. Bock, T.R. Dargaville and M.A. Woodruff (2012), "Electrospraying of polymers with therapeutic molecules: state of the art", *Progress in Polymer Science*, **37**, pp.1510-1551.
- [2] R. Mo, T. Jiang, J. Di, W. Tai and Z. Gu (2014), "Emerging micro-and nanotechnology based synthetic approaches for insulin delivery", *Chemical Society Reviews*, **43**, pp.3595-3629.
- [3] S. Freiberg and X.X. Zhu (2004), "Polymer microspheres for controlled drug release", *International Journal of Pharmaceutics*, **282**, pp.1-18.
- [4] N. Bock, M.A. Woodruff, D.W. Hutmacher, and T.R. Dargaville (2011), "Electrospraying, a reproducible method for production of polymeric microspheres for biomedical applications", *Polymers*, **3**, pp.131-149.
- [5] M. Enayati, Z. Ahmad, E. Stride, and M. Edirisinghe (2010), "One-step electrohydrodynamic production of drug-loaded micro-and nanoparticles", *Journal of the Royal Society, Interface/the Royal Society*, **7**, pp.667.
- [6] S. Chakraborty, I.C. Liao, A. Adler and K.W. Leong (2009), "Electrohydrodynamics: a facile technique to fabricate drug delivery systems", *Advanced Drug Delivery Reviews*, **61**, pp.1043-1054.
- [7] F. Meng, Y. Jiang, Z. Sun, Y. Yin and Y. Li (2009), "Electrohydrodynamic liquid atomization of biodegradable polymer microparticles: Effect of electrohydrodynamic liquid atomization variables on microparticles", *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, pp.526-534.
- [8] C.H. Park and J. Lee (2009), "Electrosprayed polymer particles: effect of the solvent properties", *Journal of Applied Polymer Science*, **114**, pp.430-437.
- [9] C. Hu, J. Zhao and W. Cui (2013), "Fabrication and surface characterization of electrosprayed poly (L-lactide) microspheres", *Journal of Applied Polymer Science*, **128**, pp.3177-3183.
- [10] M. Enayati, Z. Ahmad, E. Stride and M. Edirisinghe (2010), "Size mapping of electric field-assisted production of polycaprolactone particles", *Journal of the Royal Society Interface*, doi: rsif20100099.
- [11] S.L. Shenoy, W.D. Bates, H.L. Frisch and G.E. Wnek (2005), "Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit", *Polymer*, **46**, pp.3372-3384.
- [12] N. Arya, S. Chakraborty, N. Dube and D.S. Katti (2009), "Electrospraying: a facile technique for synthesis of chitosan-based micro/nanospheres for drug delivery applications", *J. Biomed. Mater. Res*, **88B**, pp.17-31.
- [13] M. Enayati, Z. Ahmad, E. Stride and M. Edirisinghe (2010), "Size mapping of electric field-assisted production of polycaprolactone particles", *Journal of the Royal Society, Interface/the Royal Society*, **7**, pp.393-402.
- [14] N.V.V. Linh and H.D. Phu (2016), "Fabrication biodegradable polyester microspheres by electrospraying methods for drug carrier application", *Journal of Science and Technology*, **48**, pp.99-106.

Thiết bị SBR cải tiến hiệu năng cao trong xử lý đồng thời các chất hữu cơ và nitơ trong nước thải chế biến cao su sau xử lý kỵ khí

Dương Văn Nam^{1,2*}, Phan Đỗ Hùng^{2,3}, Nguyễn Hoài Châu^{2,3}, Đinh Văn Viện^{2,3}

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

²Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

³Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nhận bài 24/8/2017; ngày chuyển phản biện 28/8/2017; ngày nhận phản biện 29/9/2017; ngày chấp nhận đăng 4/10/2017

Tóm tắt:

Nghiên cứu này trình bày khả năng loại bỏ đồng thời các chất hữu cơ và nitơ trong nước thải chế biến mủ cao su sử dụng các thiết bị phản ứng theo mẻ kế tiếp (SBR) cải tiến. Các thiết bị SBR cải tiến được thiết kế đặc biệt để bao gồm cả vùng hiếu khí có sục khí và vùng thiếu khí không sục khí trong cùng một thiết bị. Trong các thiết bị này, hỗn hợp nước thải có thể tuần hoàn liên tục từ vùng này sang vùng khác trong khi sục khí. Do đó, các quá trình nitrit/nitrat hoá và khử nitrit/nitrat có thể xảy ra đồng thời trong hai vùng của thiết bị. Hai thiết bị R1 và R2 với các chế độ sục khí khác nhau đã được sử dụng để đánh giá hiệu quả của chế độ sục khí. Sục khí được duy trì ở tốc độ không đổi đối với thiết bị R1, trong khi đó thay đổi từ tốc độ sục khí thấp trong giai đoạn đầu sang tốc độ sục khí cao hơn trong giai đoạn sau của giai đoạn phản ứng đối với thiết bị R2. Thiết bị R1 được vận hành với cách thức sục khí thông thường cũng đã đạt được hiệu quả xử lý cao đối với nhu cầu oxy hóa học (COD), amoni cũng như tổng nitơ (T-N). Hơn nữa, hiệu quả của thiết bị R2 với chế độ sục khí đặc biệt còn được cải thiện thêm đáng kể về khả năng xử lý T-N. Trong các khoảng tải trọng COD và T-N tương ứng 0,9-1,6 kg COD/(m³.ngày) và 0,16-0,31 kg T-N/(m³.ngày), hiệu suất xử lý COD, amoni và T-N trung bình của thiết bị R2 tương ứng là 97%, gần 100% và 94-97%.

Từ khóa: Nước thải chế biến mủ cao su, thiết bị SBR cải tiến, xử lý đồng thời chất hữu cơ và nitơ.

Chỉ số phân loại: 2.7

Mở đầu

Việt Nam là một trong số các nước dẫn đầu thế giới về khai thác và xuất khẩu cao su tự nhiên. Theo số liệu thống kê của Hiệp hội Cao su Việt Nam, sản lượng cao su thiên nhiên năm 2016 của nước ta đạt trên 1 triệu tấn, đứng thứ 3 thế giới (sau Thái Lan và Indonesia). Với lượng nước thải phát sinh trung bình khoảng 25 m³ cho mỗi tấn sản phẩm, mỗi năm ngành công nghiệp chế biến cao su Việt Nam đang phát thải khoảng trên 25 triệu m³ nước thải. Nước thải chế biến cao su tự nhiên được xem là một trong những loại nước thải có mức độ ô nhiễm rất cao bởi các thành phần: Nhu cầu oxy sinh hóa (BOD), nhu cầu oxy hóa học (COD), tổng nitơ (T-N) và tổng chất rắn lơ lửng (TSS) với giá trị tương ứng có thể lên tới 7.590-13.820 mg/l, 11.935-26.914 mg/l, 450-1.306 mg/l và 468-2.220 mg/l [1, 2].

Hiện nay, ở Việt Nam có nhiều công nghệ xử lý nước thải đang được áp dụng trong ngành chế biến cao su tự nhiên, trong đó chủ yếu kết hợp một số trong các quá trình: Tách gạn mủ, tuyển nổi, xử lý kỵ khí UASB, mương oxy hóa, bể sục khí, lọc sinh học hiếu khí, hồ tảo, hồ ổn định [1, 3]. Tuy nhiên, theo điều tra của các tác giả Nguyễn Nhu Hien và Luong Thanh Thao (2012) [1], các hệ thống xử lý nước thải

ở các nhà máy chế biến mủ cao su tại khu vực Đông Nam Bộ vẫn bộc lộ nhiều hạn chế, như hiệu quả xử lý chưa cao; COD, BOD, T-N và TSS trong nước thải sau xử lý ở nhiều nhà máy vẫn còn cao hơn quy chuẩn xả thải cho phép. Công nghệ chủ yếu hiện nay được áp dụng để xử lý các thành phần nitơ trong nước thải của các nhà máy chế biến mủ cao su là mương oxy hóa, hồ tảo hay hồ tự nhiên, tuy nhiên hiệu quả xử lý chưa cao, khó có khả năng xử lý triệt để các thành phần nitơ, hơn nữa cần thời gian xử lý dài và mặt bằng xây dựng lớn [1-3].

Thiết bị phản ứng theo mẻ kế tiếp (SBR) đã được nghiên cứu và ứng dụng nhiều trong xử lý nước thải do có các ưu điểm: Có thể xử lý đồng thời các chất hữu cơ và nitơ; công nghệ linh hoạt, có thể thay đổi chế độ vận hành phù hợp với tính chất khác nhau của nhiều loại nước thải và không cần bể lắng cuối [4-10]. Tuy nhiên, đối với SBR thông thường, để nâng cao khả năng xử lý đồng thời các chất hữu cơ và nitơ cần phải thực hiện nhiều chu trình phản ứng thiếu khí - hiếu khí luân phiên, kết hợp với áp dụng chế độ cấp nước thải nhiều lần vào giai đoạn đầu của mỗi chu trình thiếu khí - hiếu khí [4, 5, 9]. Vì vậy, quá trình SBR thông thường với nhiều chu trình thiếu - hiếu khí trở nên phức tạp, khó áp

*Tác giả liên hệ: Email: namdv@ims.vast.vn

High-performance modified SBR for simultaneous removal of organic and nitrogen matters from rubber latex processing wastewater

Van Nam Duong^{1,2*}, Do Hung Phan^{2,3}
Hoai Chau Nguyen^{2,3}, Van Vien Dinh^{2,3}

¹Institute of Materials Science, VAST

²Graduate University of Science and Technology, VAST

³Institute of Environmental Technology, VAST

Received 24 August 2017; accepted 4 October 2017

Abstract:

In this study, the simultaneous removal of organic and nitrogen substances from rubber latex processing wastewater was investigated using modified sequencing batch reactors (SBRs). The reactors were specially designed to consist of both oxic zone with aeration and anoxic one without aeration in a single-stage reactor. In these reactors, wastewater mixture is able to continuously circulate itself from one zone to the other during aeration. Therefore, nitrification and denitrification could be occurred simultaneously in the two zones of these reactors. Reactors R1 and R2 with different aeration modes were used for evaluating the effect of aeration modes. Aeration was kept at constant air flow-rate for R1, while varied from lower air flow-rate in the early period of the reaction stage to higher air flow-rate in the later one for R2. The reactor R1 with the conventional aeration mode achieved high COD as well as T-N removal efficiencies. Furthermore, the performance of the reactor R2, which was operated under the specific aeration mode, was greatly improved in terms of T-N removal. In the ranges of COD and T-N loading rates of 0.9-1.6 kg COD·m⁻³·d⁻¹ and 0.16-0.31 kg N·m⁻³·d⁻¹, respectively, the average COD, ammonium, and T-N removal efficiencies of R2 were 97%, nearly 100%, and 94-97%, respectively.

Keywords: Modified SBR, rubber latex processing wastewater, simultaneous removal of organic and nitrogen matters.

Classification number: 2.7

dụng trong thực tế, đặc biệt là ở điều kiện Việt Nam.

Với mục đích vừa nâng cao hiệu quả xử lý cùng lúc các chất hữu cơ và nitơ, vừa đơn giản hóa quy trình vận hành, nghiên cứu này được thực hiện nhằm cải tiến thiết bị SBR thông thường để có thể đồng thời thực hiện các quá trình hiếu khí và thiếu khí, tức là để có thể xử lý đồng thời các hợp chất nitơ cùng lúc với xử lý các chất hữu cơ, chỉ trong một giai đoạn phản ứng duy nhất.

Nguyên liệu và phương pháp

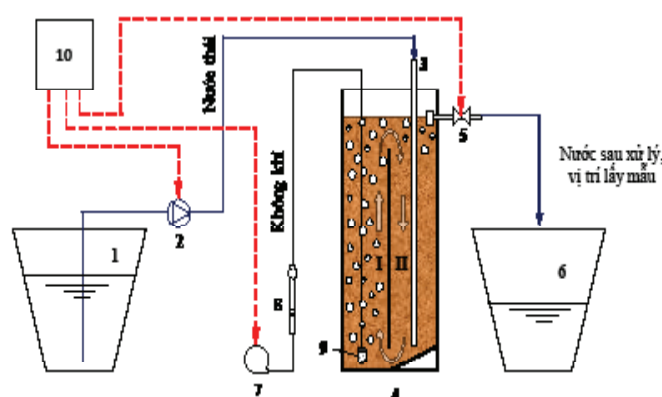
Nước thải

Nước thải sử dụng trong nghiên cứu này là nước thải của Nhà máy Cao su Hà Tĩnh sau khi được xử lý qua hệ thống UASB trong phòng thí nghiệm. Nước thải sau xử lý kỵ khí có COD trong khoảng 1.600-2.016 mg/l; nồng độ nitơ amoni (N-NH₄⁺) và tổng nitơ (T-N) tương ứng trong các khoảng 154-261 mg/l và 231-391 mg/l (bảng 1).

Bảng 1. Đặc trưng nước thải và các chế độ thí nghiệm.

Thông số	Giai đoạn khởi động		Giai đoạn ổn định		
	Chế độ I	Chế độ II	Chế độ III	Chế độ IV	Chế độ V
COD vào, mg/l	1671±34	1743±79	1600±39	1717±25	2016±80
N-NH ₄ ⁺ vào, mg/l	154±6	154±10	190±13	208±5	261±17
T-N vào, mg/l	231±9	232±15	284±19	311±8	391±26
Lưu lượng nước thải, l/ngày	4,67±0,09	6,28±0,12	8,45±0,08	10,4±0,2	11,8±0,3
Tải trọng COD, kg COD/(m ³ ×ngày)	0,52±0,01	0,73±0,02	0,90±0,02	1,19±0,03	1,61±0,06
Tải trọng N-NH ₄ ⁺ , kg N-NH ₄ ⁺ /(m ³ ×ngày)	0,048±0,002	0,064±0,003	0,11±0,01	0,14±0,01	0,21±0,01
Tải trọng T-N, kg T-N/(m ³ ×ngày)	0,071±0,003	0,096±0,005	0,16±0,01	0,21±0,01	0,31±0,02

Các hệ thiết bị thí nghiệm



Hình 1. Hệ thí nghiệm SBR cải tiến.

1. Thùng chứa nước thải, 2. Bơm cấp nước thải, 3. Ống cấp nước thải, 4. Thiết bị SBR cải tiến, 5. Van xả tự động, 6. Thùng chứa nước sau xử lý, 7. Máy thổi khí, 8. Lưu lượng kế khí, 9. Cục phân tán khí, 10. Bộ điều khiển, I. Vùng hiếu khí II, Vùng thiếu khí.

Hai hệ thống thiết bị (R1, R2) giống nhau như hình 1 đã được sử dụng để nghiên cứu. Mỗi hệ thống bao gồm thiết bị SBR cải tiến; bơm cấp nước thải; máy thổi khí; và van xả tự động. Các thiết bị có thể điều khiển được chế độ hoạt động theo chu kỳ thời gian mong muốn. Thí nghiệm được tiến hành theo hình thức xử lý theo mẻ. Thiết bị SBR cải tiến được chế tạo từ nhựa acrylic trong suốt, có tổng thể tích hữu ích và chiều cao làm việc tương ứng là 15 lít và 1,34 m.

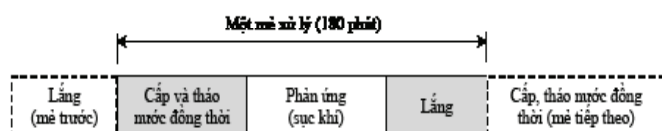
Thiết bị SBR cải tiến được phát triển trong nghiên cứu này khác với các thiết bị SBR thông thường, được chia thành hai vùng bởi vách ngăn nhưng thông nhau ở cả phía trên mặt và dưới đáy, và việc cấp không khí trong giai đoạn phản ứng của mỗi mẻ xử lý chỉ được thực hiện ở vùng thứ nhất. Trong giai đoạn sục khí, do có sự chênh lệch khối lượng riêng của hỗn hợp nước - bùn giữa hai vùng có sục khí và không có sục khí mà hỗn hợp có khối lượng riêng lớn hơn từ vùng không sục khí được tuần hoàn về vùng có sục khí, tạo ra vòng tuần hoàn khép kín giữa hai vùng (hình 1). Với cấu tạo như vậy, trong thiết bị SBR cải tiến này đồng thời tồn tại cả hai vùng hiếu khí và thiếu khí ngay trong cùng một thiết bị, và hỗn hợp nước - bùn được luân chuyển từ vùng này sang vùng kia nhờ hiệu ứng khí nâng mà không cần sử dụng bơm tuần hoàn ngoài.

Ngoài ra, thiết bị này cũng được cải tiến để có thể gộp các giai đoạn tháo nước đã xử lý của mẻ trước và cấp nước mới cho mẻ tiếp theo như ở thiết bị SBR thông thường thành một bước cấp và tháo nước đồng thời, được thực hiện cùng lúc. Việc này được thực hiện bằng cách cấp nước thải cho mẻ mới vào phía dưới đáy thiết bị, đồng thời mở van tháo nước phía trên thiết bị để nước đã xử lý của mẻ trước ở phần phía trên thiết bị chảy ra ngoài. Việc cấp và tháo nước đồng thời cho phép kéo dài thời gian phản ứng trong mỗi mẻ xử lý, do đó có thể nâng cao hiệu quả xử lý, đồng thời cũng cho phép đơn giản hóa quy trình vận hành thiết bị.

Quy trình và chế độ thí nghiệm

Quy trình thí nghiệm:

Chu trình vận hành của các hệ thiết bị thí nghiệm như hình 2, bao gồm ba giai đoạn tuần tự nối tiếp nhau: Cấp và tháo nước đồng thời, phản ứng, và lắng.



Hình 2. Chu trình làm việc của thiết bị thí nghiệm.

Chế độ hoạt động của các hệ thiết bị thí nghiệm được trình bày trong bảng 2. Tổng thời gian của mỗi mẻ xử lý là 180 phút, trong đó giai đoạn cấp và tháo nước đồng thời được thực hiện trong 10 phút, giai đoạn phản ứng kéo dài

145 phút và thời gian lắng là 25 phút.

Ở thiết bị thí nghiệm thứ nhất (R1), trong suốt giai đoạn phản ứng, tương tự như các hệ SBR thông thường, quá trình sục khí được tiến hành ở lưu lượng không khí không đổi (2,0 l/phút).

Ở thiết bị thí nghiệm thứ hai (R2), trong chu kỳ phản ứng, quá trình sục khí được thực hiện với hai giai đoạn có lưu lượng không khí khác nhau. Ở giai đoạn 55 phút ban đầu, lưu lượng không khí được duy trì ở mức thấp (0,5 l/phút) nhằm duy trì mức DO (oxy hòa tan) thấp (< 0,5 mg/l) để thực hiện đồng thời các quá trình nitrit/nitrat hóa và khử nitrit/nitrat ở cả hai ngăn của thiết bị; ở giai đoạn 90 phút tiếp theo, lưu lượng không khí được tăng lên mức 2,0 l/phút nhằm tăng DO trong thiết bị để oxy hóa triệt để chất hữu cơ và amoni còn lại.

Bảng 2. Chế độ hoạt động của các thiết bị.

Thiết bị	Thời gian cấp và tháo nước đồng thời, phút	Thời gian phản ứng, phút		Thời gian lắng, phút
		Sục khí 0,4 l/phút	Sục khí 2,0 l/phút	
R1	10	0	145	25
R2		55	90	

Chế độ thí nghiệm:

Các cột SBR được khởi động với nguồn bùn hoạt tính được lấy từ một hệ thống xử lý nước thải sinh hoạt theo công nghệ lọc sinh học hiếu khí - thiếu khí với nồng độ MLSS ban đầu khoảng 5.000 mg/l. Quá trình khởi động được thực hiện bằng phương thức tăng dần lưu lượng nước thải với điều kiện tải trọng COD và T-N ban đầu tương ứng là 0,5 kg COD/(m³×ngày) và 0,07 kg T-N/(m³×ngày).

Các thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng (28-34°C), pH nước thải đầu vào trong khoảng 6,0-7,0 (pH trong thiết bị thay đổi trong khoảng 7,6-8,6) và MLSS được duy trì trong khoảng 6.000-6.500 mg/l. Các chế độ thí nghiệm ở các tải trọng hữu cơ và nitơ khác nhau như ở bảng 2.

Phương pháp phân tích

Amoni được xác định bằng phương pháp trắc phổ Phenat (theo Standard Methods, 1995) tại bước sóng 640 nm trên thiết bị UV-Vis spectrophotometer 2450 (Shimadzu - Nhật Bản).

Nitrat được xác định theo phương pháp trắc phổ dùng axit sunfosalixylic (TCVN 6180:1996 - ISO 7890-3:1988) tại bước sóng 410 nm trên thiết bị UV-Vis spectrophotometer 2450 (Shimadzu - Nhật Bản).

Nitrit được xác định theo phương pháp trắc phổ với hệ thuốc thử Griss (theo Standard Method, 1995) tại bước sóng 430 nm trên thiết bị UV-Vis spectrophotometer 2450

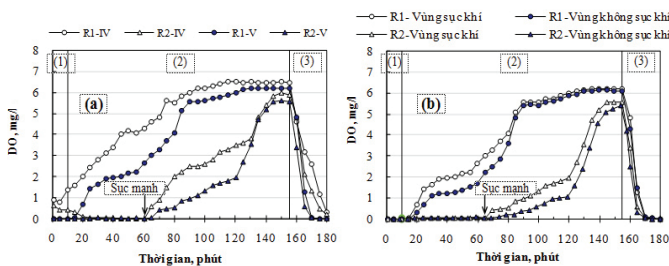
(Shimadzu - Nhật Bản).

COD, BOD, T-N và TSS được xác định theo TCVN 6491:1999 (ISO 6060:1989), TCVN 6001-1:2008 (ISO 5815-1:2003), TCVN 6638:2000 (ISO 10048: 1991) và TCVN 6625:200 (ISO 11923:1997).

Kết quả và thảo luận

Sự thay đổi DO trong chu trình xử lý

Sự thay đổi DO trong các thiết bị R1 và R2 theo chu trình xử lý ở các chế độ IV và V được thể hiện ở hình 3a; sự khác biệt DO ở các vùng sục khí và không sục khí ở chế độ V được thể hiện ở hình 3b.



Hình 3. Sự thay đổi DO trong các thiết bị trong một mẻ xử lý.

(a) Ở các chế độ IV và V, (b) Ở các vùng có và không sục khí (chế độ V), (1) Giai đoạn cấp tháo nước, (2) Giai đoạn phản ứng, (3) Giai đoạn lắng.

Kết quả ở hình 3a cho thấy, với cả hai thiết bị thí nghiệm, trong các giai đoạn không sục khí, tức là giai đoạn cấp tháo nước đồng thời và giai đoạn lắng, DO giảm; còn trong giai đoạn sục khí, DO sẽ tăng dần với tốc độ tăng phụ thuộc vào chế độ tải trọng và chế độ sục khí. DO ở chế độ tải trọng COD và T-N thấp (chế độ IV) cao hơn DO ở chế độ tải trọng COD và T-N cao (chế độ V). Kết quả này là do, khi tải trọng COD và T-N tăng thì lượng oxy tiêu thụ cho quá trình oxy hóa chất hữu cơ và nitrit/nitrat hóa amoni sẽ tăng, dẫn đến DO giảm. Ở thiết bị R2, do quá trình sục khí trong giai đoạn đầu được tiến hành ở lưu lượng thấp, DO trong thời gian đầu của giai đoạn phản ứng luôn rất thấp (< 0,5 mg/l); sau đó khi tăng lưu lượng sục khí, DO trong thiết bị tăng dần, nhưng luôn thấp hơn rõ rệt so với thiết bị R1. DO thấp trong thời gian đầu của giai đoạn phản ứng sẽ thuận lợi cho quá trình khử nitrit/nitrat.

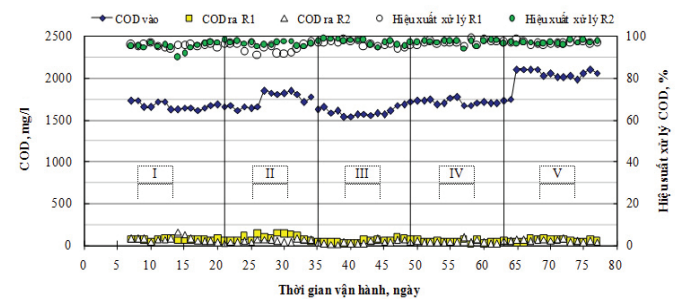
Hình 3b cho thấy, có sự khác biệt rõ rệt về DO ở các vùng sục khí và không sục khí đối với cả hai thiết bị R1 và R2. DO thấp hơn trong vùng không sục khí sẽ đảm bảo cho quá trình khử nitrit/nitrat xảy ra thuận lợi hơn trong vùng này.

Hiệu quả xử lý COD

Hiệu quả xử lý COD ở các chế độ thí nghiệm khác nhau được trình bày ở hình 4. Kết quả nhận được cho thấy, về hiệu quả xử lý COD, cả hai hệ thiết bị R1 và R2 gần như

đã đạt được trạng thái ổn định chỉ sau một tuần khởi động. Kết quả này là do lượng bùn hoạt tính đưa vào khởi động hệ thống lớn và nguồn bùn có hoạt tính cao.

Hiệu suất xử lý COD trung bình ở tất cả các chế độ khá ổn định và luôn đạt trên 95%. Theo thời gian vận hành, mặc dù tải trọng COD cũng như tải trọng T-N được tăng dần nhưng hiệu suất xử lý COD của cả hai hệ thiết bị có xu hướng ngày càng ổn định và đạt trung bình 97% ở các chế độ III-V. Khả năng xử lý COD của hai hệ thiết bị là tương đương. COD sau xử lý ở các chế độ III-V phần lớn luôn nhỏ hơn 75 mg/l đối với cả hai hệ thiết bị. Kết quả này cho thấy, trong khoảng khảo sát, tải trọng COD hầu như chưa ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý COD đối với cả hai hệ thiết bị.

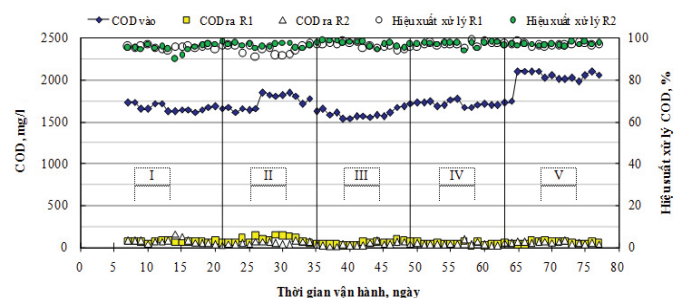


Hình 4. Hiệu quả xử lý COD ở các chế độ khác nhau.

Hiệu quả xử lý NH_4^+

Kết quả nhận được ở hình 5 cho thấy, tương tự như trường hợp COD, hiệu suất xử lý amoni của cả hai hệ thiết bị gần như đã đạt được giá trị ổn định chỉ sau khoảng một tuần khởi động. Các hệ thí nghiệm nhanh chóng đạt được trạng thái ổn định là do lượng bùn hoạt tính ban đầu sử dụng để khởi động là khá lớn (5.000 mg/l), đồng thời nguồn bùn hoạt tính được lấy từ hệ thống hiếu khí - thiếu khí nên có hoạt tính nitrit/nitrat hóa và khử nitrit/nitrat cao.

Hình 5 cũng chỉ ra rằng, hiệu quả xử lý NH_4^+ của hai thiết bị là tương đương, trung bình đều đạt trên 99% và nồng độ amoni trung bình sau xử lý đều dưới 1 mg/l.



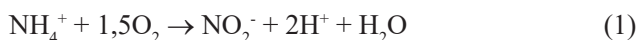
Hình 5. Hiệu quả xử lý NH_4^+ ở các chế độ khác nhau.

Trong thiết bị SBR cải tiến tồn tại cả hai vùng hiếu khí và thiếu khí, nên xảy ra cùng lúc cả hai quá trình nitrit/nitrat hóa và khử nitrit/nitrat trong cùng một giai đoạn phản ứng

được biểu diễn bởi các phương trình phản ứng như dưới đây.

Các phản ứng nitrit/nitrat hóa:

Nitrit hóa:

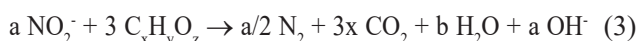


Nitrat hóa nitrit:



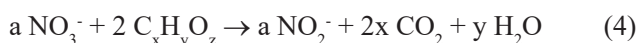
Các phản ứng khử nitrit/nitrat:

Khử nitrit:



Trong đó, $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ là cơ chất hữu cơ, $a = (4x + y - 2z)$, $b = (y + z - 2x)$.

Khử nitrat thành nitrit:



Mặc dù DO trong thiết bị R2, trong phần lớn thời gian của mỗi mẻ xử lý, thấp hơn nhiều so với DO trong thiết bị R1 (hình 3a), nhưng hiệu quả xử lý NH_4^+ vẫn cao tương đương thiết bị R1. Điều này được lý giải là do, mặc dù lượng không khí cấp cho thiết bị R2 thấp hơn nhưng vẫn đủ, tối thiểu là cho bước nitrit hóa theo phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn. Mặt khác, ở điều kiện DO thấp, quá trình khử nitrit/nitrat theo các phản ứng (3) và (4) xảy ra càng dễ dàng, làm giảm lập tức lượng nitrit/nitrat sinh ra, điều này thúc đẩy quá trình nitrit hóa nhanh hơn. Nghiên cứu của D. Peng và cộng sự (2001) cũng đã cho thấy, hiệu suất loại amoni trong thiết bị SBR cũng xảy ra với hiệu suất cao ngay cả ở điều kiện DO thấp dưới 0,8 mg/l [10].

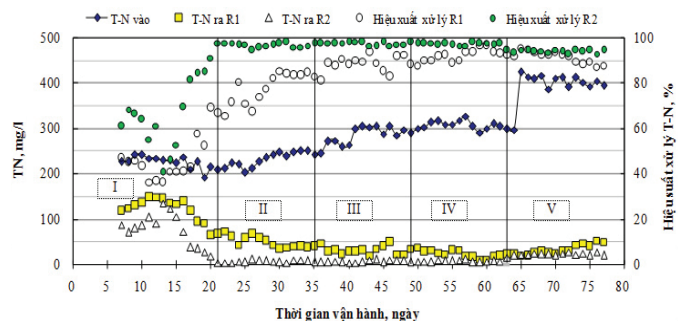
Với SBR thông thường, chế độ sục khí có ảnh hưởng rõ rệt đến hiệu suất xử lý amoni [4, 9]. Trong nghiên cứu này, hai thiết bị R1 và R2 được vận hành ở các điều kiện DO rất khác biệt nhau, nhưng hiệu quả xử lý amoni của cả hai thiết bị đều rất cao và ổn định. Kết quả này cho thấy, SBR cải tiến như trong nghiên cứu này ít bị ảnh hưởng bởi tốc độ sục khí và do đó có tính ổn định cao.

Hiệu quả xử lý T-N

Hiệu suất xử lý T-N ở các chế độ thí nghiệm khác nhau được trình bày ở hình 6. Kết quả thu được cho thấy, thời gian khởi động để các hệ thiết bị đạt được hiệu suất xử lý T-N ổn định kéo dài hơn so với các trường hợp của COD và NH_4^+ , 21 ngày đối với thiết bị R2 và khoảng 30 ngày đối với thiết bị R1. Sau khi ổn định, hiệu suất xử lý T-N của thiết bị R1 đạt khá cao, trung bình 88-92% ở các chế độ III-V. So với thiết bị R1, thiết bị R2 có khả năng đạt được trạng thái ổn định nhanh hơn, hiệu suất xử lý cao hơn và ổn định hơn. Hiệu suất xử lý T-N trung bình của thiết bị R2 ở các chế độ III và IV là 97%, còn ở chế độ V có giảm đôi chút, trung

bình 94%. Mặc dù tốc độ xử lý T-N ở chế độ V cao hơn ở chế độ III và IV (0,29 so với 0,20 kg T-N/(m³×ngày)), hiệu suất xử lý T-N ở chế độ V có giảm đi, điều đó chứng tỏ rằng ở chế độ này tải trọng T-N bắt đầu ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý, do đó tốc độ xử lý không còn tuyến tính với tải trọng cấp vào.

Các kết quả trên cho thấy rằng, hiệu quả xử lý T-N của thiết bị R2 đã được nâng cao đáng kể so với thiết bị R1. Hiệu quả xử lý T-N của thiết bị R2 cao hơn và ổn định hơn thiết bị R1 là do DO trong thiết bị R2 thấp hơn, nên quá trình khử nitrit/nitrat (phản ứng (3) và (4)) xảy ra thuận lợi hơn.



Hình 6. Hiệu quả xử lý T-N ở các chế độ tải trọng khác nhau.

Tổng hợp một số kết quả nghiên cứu về xử lý đồng thời các chất hữu cơ và nitơ được tập hợp ở bảng 3. So với thiết bị SBR thông thường, thiết bị SBR cải tiến trong nghiên cứu này cho hiệu quả xử lý COD, N-NH_4^+ và T-N đều cao. Bên cạnh đó, tải trọng làm việc của thiết bị với các thông số COD và T-N cũng khá cao, tương ứng có thể lên tới 1,6 kg COD/(m³×ngày) và 0,31 kg T-N/(m³×ngày).

Bảng 3. Một số kết quả nghiên cứu xử lý đồng thời hữu cơ và nitơ trên thiết bị SBR.

Tác giả	Tải trọng (kg/(m ³ ×ngày))		Hiệu quả xử lý (%)			Công nghệ/Loại nước thải nghiên cứu
	COD	T-N	COD	N-NH_4^+	T-N	
Anupam Debsarkar (2006) [6]	0,3	0,01-0,026	91-94	88-100	73-75	SBR/Nước thải pha
Tahereh Jafarzadeh Ghehi (2014) [8]	0,6	0,03-0,12	90-94	-	59-88	SBR/Nước thải pha
Mustafa M. Bob (2015) [7]	1,6	0,072	67-87	71-92	-	SBR/Nước thải pha
Nguyễn Trọng Lực (2009) [11]	2,6-5,2	0,20	96	90	-	SBR kiểu khí nâng/Nước thải pha
Xiancai Song (2017) [9]	-	-	96	99	92	SBR ba chu trình thiếu - hiệu khí, cấp nước bề mặt/nước thải pha
Nghiên cứu này (thiết bị R2, các chế độ III-V)	0,9	0,16	97	~100	97	SBR cải tiến/Nước thải chế biến mù cưa sau xử lý kỵ khí
	1,2	0,21	97	~100	97	
	1,6	0,31	97	~100	94	

Kết luận

Thiết bị SBR cải tiến bao gồm cả vùng sục khí và không sục khí với quy trình cấp - tháo nước kết hợp có khả năng xử lý đồng thời các chất hữu cơ và nitơ trong nước thải chế biến mủ cao su sau xử lý kỵ khí với hiệu quả xử lý được nâng cao rõ rệt so với thiết bị SBR thông thường.

Thiết bị SBR cải tiến với chế độ sục khí thông thường cho hiệu suất xử lý COD, amoni và T-N trung bình tương ứng 97%, xấp xỉ 100% và 88-92% ở các khoảng tải trọng COD, NH_4^+ và T-N khá cao, tương ứng là 0,9-1,6 kg COD/($\text{m}^3 \times \text{ngày}$), 0,11-0,21 kg N- NH_4^+ /($\text{m}^3 \times \text{ngày}$) và 0,16-0,31 kg T-N/($\text{m}^3 \times \text{ngày}$).

Thiết bị SBR cải tiến với chế độ sục khí đặc biệt gồm giai đoạn sục nhẹ ban đầu và giai đoạn sục mạnh tiếp theo trong giai đoạn phản ứng có hiệu quả xử lý và tính ổn định cao, đặc biệt hiệu suất xử lý T-N được nâng cao đáng kể. Trong khoảng tải trọng nghiên cứu như ở trên, hiệu suất xử lý COD, NH_4^+ và T-N trung bình của thiết bị này tương ứng là 97%, gần 100% và 94-97%.

Với thiết bị SBR cải tiến, các quá trình nitrit/nitrat hóa và khử nitrit/nitrat được thực hiện đồng thời chỉ trong một chu trình phản ứng, không cần tách riêng các giai đoạn thiếu khí và hiếu khí, không cần dùng thiết bị khuấy trộn nên quy trình vận hành được đơn giản hóa và thiết bị kiểu này có khả năng tiết kiệm năng lượng cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyen Nhu Hien và Luong Thanh Thao (2012), "Situation of wastewater treatment of natural rubber latex processing in The Southeastern region, Vietnam", *Journal of Vietnamese Environment*, **2(2)**, pp.58-64.
- [2] Trần Thị Thúy Hoa (2017), "Tổng quan yêu cầu phát triển bền vững đối với ngành cao su thế giới và Việt Nam", *Hội thảo tập huấn Giảm thiểu rủi ro*

môi trường - xã hội cho doanh nghiệp cao su trong tiểu vùng Mê Kông.

- [3] Nguyễn Ngọc Bích (2011), "Báo cáo sơ kết áp dụng công nghệ hồ tảo trong xử lý nước thải tại một số nhà máy chế biến thuộc Tập đoàn công nghiệp cao su Việt Nam", *Hội nghị ứng dụng tiến bộ KHKT trong chế biến cao su và định hướng công tác chế biến giai đoạn 2011-2015*.

- [4] Phạm Thị Hải Thịnh, Phan Đỗ Hùng và Trần Thị Thu Lan (2012), "Xử lý đồng thời hữu cơ và nitơ trong nước thải chăn nuôi lợn bằng phương pháp SBR: Ảnh hưởng của chế độ vận hành và tỷ lệ giữa cacbon hữu cơ và nitơ", *Tạp chí Khoa học và công nghệ*, **50(2B)**, tr.143-152.

- [5] Andualem Mekonnen and Seyoum Leta (2011), "Effect of Cycle and Fill Period Length on the Performance of a Single Sequencing Batch Reactor in the Treatment of Composite Tannery Wastewater", *Nature and Science*, **9(10)**, pp.1-8.

- [6] Anupam Debsarkar, Somnath Mukherjee and Siddhartha Datta (2006), "Sequencing Batch Reactor (SBR) Treatment for Simultaneous Organic Carbon and Nitrogen Removal- A Laboratory Study", *Journal of Environ. Science & Eng.*, **78(3)**, pp.169-174.

- [7] Mustafa M. Bob, Siti I. Azmi, Mohd H. Ab Halim, Nur S. Jamal, Aznah Nor-Anuar, Zaini Ujang (2015), "Sequencing Batch Reactors Operation at High Temperature for Synthetic Wastewater Treatment Using Aerobic Granular Sludge", *International Water Technology Journal*, **5(1)**, pp.69-76.

- [8] T. Jafarzadeh Ghehi, et al. (2014), "Performance evaluation of enhanced SBR in simultaneous removal of nitrogen and phosphorous", *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. **12(1)**, <https://doi.org/10.1186/s40201-014-0134-2>.

- [9] Xiancai Song, et al. (2017), "Step-feeding SBR for nitrogen removal from expressway service area sewage", *AIP Conference Proceedings*, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4977293>.

- [10] Peng Dangcong, Nicolas Bernet, Jean-Phillipe Delgenes and Rene Moletta (2001), "Simultaneous Organic carbon and Nitrogen Removal in an SBR Controlled at Low Dissolved Oxygen Concentration", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76**, pp.553-558.

- [11] Nguyễn Trọng Lực, Nguyễn Phước Dân và Trần Tây Nam (2009), "Nghiên cứu tạo hạt hiếu khí khử COD và Amonia trên bề mặt phản ứng khí nâng từng mẻ luân phiên", *Tạp chí Phát triển khoa học và công nghệ*, **12(2)**, tr.39-50.

Đánh giá khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm của hóa chất keo tụ PGa21Ca và phèn nhôm

Lê Thị Xuân Thùy^{1*}, Lê Thị Sương¹, Lâm Hưng Thắng¹, Lương Trần Bích Thảo¹, Kazuyuki Oshita²

¹Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

²Trường Đại học Kyoto, Nhật Bản

Ngày nhận bài 17/8/2017; ngày chuyển phản biện 21/8/2017; ngày nhận phản biện 21/9/2017; ngày chấp nhận đăng 26/9/2017

Tóm tắt:

PGa21Ca là một polyme tự nhiên được trùng hợp từ axit poly-gamma glutamic, không độc hại, dễ phân hủy sinh học, được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý nước thải dệt nhuộm tại Nhật Bản và một số quốc gia phát triển, nhưng vẫn chưa được ứng dụng trong thực tế tại Việt Nam. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về khả năng xử lý độ màu, pH, chất hữu cơ (CHC) trong nước thải dệt nhuộm của vật liệu PGa21Ca và phèn nhôm sunfat - $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Theo đó, hiệu suất xử lý màu và CHC của PGa21Ca cao hơn so với phèn nhôm. Đối với PGa21Ca, hiệu suất xử lý độ màu đạt 95%, hiệu suất xử lý CHC đạt 35%; với phèn nhôm hiệu suất xử lý độ màu đạt 86%, hiệu suất xử lý CHC đạt 13%; ngoài ra PGa21Ca còn có khả năng đưa giá trị pH của nước thải về trung tính. Trên cơ sở nghiên cứu, bài báo đề xuất mô hình tự động xử lý nước thải dệt nhuộm khi sử dụng vật liệu keo tụ PGa21Ca, đảm bảo chỉ tiêu độ màu nước thải đạt QCVN 13:2015/BTNMT - Cột B.

Từ khóa: Hóa chất keo tụ, nước thải dệt nhuộm, PGa21Ca, phèn nhôm sunfat, xử lý độ màu.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Dệt may là ngành công nghiệp chiếm vị trí quan trọng trong nền kinh tế quốc dân, đóng góp đáng kể vào nguồn ngân sách quốc gia, đồng thời giải quyết công ăn việc làm cho nhiều lao động [1]. Tuy nhiên, ngành dệt được biết là một trong những ngành công nghiệp có nhu cầu nước sử dụng là rất lớn, cụ thể như lượng nước cần cho một mét vải dao động từ 12-65 lít và thải ra từ 10-40 lít [2]. Nước thải dệt nhuộm là một trong những loại nước gây ô nhiễm nặng, với hàm lượng các chất hữu cơ cao, đa dạng về màu sắc, khó phân hủy và rất độc hại.

Hiện nay, có nhiều phương pháp để xử lý nước thải dệt nhuộm, bao gồm: Sinh học, vật lý và hóa học, keo tụ... trong đó keo tụ tạo bông là phương pháp hiệu quả nhất trong việc xử lý màu và đang được nhiều nhà máy áp dụng. Các hóa chất keo tụ như phèn nhôm, phèn sắt và PAC được sử dụng nhiều bởi tính hiệu quả của nó trong việc xử lý nhiều loại nước thải và chi phí tương đối thấp [3]. Tuy nhiên, nhiều nghiên cứu gần đây đã chỉ ra một số hạn chế khi sử dụng phèn nhôm, như sự tồn dư lượng nhôm trong nước sau xử lý làm giảm độ pH và hiệu quả keo tụ, tạo ra lượng bùn lớn [4]. Để giảm bớt các vấn đề liên quan đến các chất keo tụ hóa học, một số nghiên cứu đã chỉ ra việc sử dụng các chất keo tụ có nguồn gốc từ tự nhiên, được sản xuất hoặc chiết xuất từ vi sinh vật, động vật hoặc thực vật [5].

Trong nghiên cứu này, các tác giả trình bày kết quả đánh giá khả năng xử lý độ màu, pH, chất hữu cơ (CHC) trong nước thải dệt nhuộm của vật liệu PGa21Ca - một vật liệu keo tụ mới có nguồn gốc từ tự nhiên và phèn nhôm sunfat ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) - vật liệu keo tụ đang được sử dụng phổ biến ở nước ta hiện nay, để đưa ra cái nhìn tổng quan hơn về khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm của hai vật liệu này. Trên cơ sở đó, chúng tôi sẽ đề xuất mô hình tự động xử lý nước thải dệt nhuộm khi sử dụng vật liệu keo tụ PGa21Ca, đảm bảo chỉ tiêu độ màu nước thải đạt QCVN 13:2015/BTNMT - Cột B.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu

- Nhóm nghiên cứu sử dụng nước thải nhà máy dệt nhuộm của Công ty Cổ phần dệt Hòa Khánh (DANATEX) để tiến hành thí nghiệm.

- Hóa chất keo tụ: PGa21Ca; $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu đều thuộc loại cation, dưới dạng bột.

- Mô hình tự động xử lý nước thải dệt nhuộm.

Phương pháp thực nghiệm

Khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm bằng vật liệu keo tụ PGa21Ca và phèn nhôm sunfat (sau đây gọi là phèn nhôm)

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

Evaluating the possibility of the dyeing wastewater treatment using the coagulating material PGa21Ca and aluminium sulfate

Thi Xuan Thuy Le^{1*}, Thi Suong Le¹, Hung Thang Lam¹,
Tran Bich Thao Luong¹, Kazuyuki Oshita²

¹University of Science and Technology, The University of Da Nang, Vietnam
²Kyoto University, Japan

Received 17 August 2017; accepted 26 September 2017

Abstract:

PGa21Ca is a natural polymer polymerized from poly-gamma glutamic acid. It is non-toxic, biodegradable, and widely used in the field of textile wastewater treatment in Japan and some other developed countries; however, it has not yet been used in Vietnam. This paper presents the research results of a survey on the current dyeing wastewater treatment quality in terms of colourants, pH, organic compounds in dyeing wastewater by using a new coagulating material PGa21Ca and aluminium sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). The experimental results showed that the colour and COD removal efficiency of PGa21Ca is higher than aluminium sulfate - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. For PGa21Ca, the color removal efficiency was 95%, and the COD removal efficiency was 35%. For aluminium sulfate, the color removal efficiency was 86%, and the COD removal efficiency was 13%. In addition, PGa21Ca was also capable of bringing the pH value of the wastewater to the pH value of neutral medium. On that basis, this article also showed the successful operation of the automation treatment model for textile dyeing wastewater using PGa21Ca, ensuring the colour of textile dyeing wastewater after the treatment to reach the National Technical Regulation on the effluent of textile industry (QCVN 13:2015/BTNMT).

Keywords: Aluminium sunfate, coagulant, dyeing wastewater, PGa21Ca, the treatment of colourants.

Classification number: 2.7

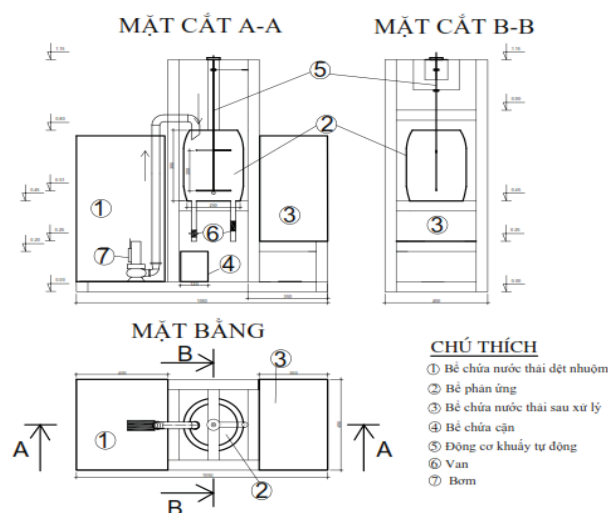
được khảo sát tại các thông số khác nhau như nồng độ hóa chất keo tụ, thời gian khuấy, tốc độ khuấy, pH. Trong đó, nồng độ của vật liệu keo tụ được khảo sát tăng dần từ 0,02 đến 0,06%; thời gian khuấy được khảo sát từ 10 giây đến 30 phút; tốc độ khuấy được khảo sát trong khoảng từ 10 đến 200 vòng/phút, và theo dõi sự thay đổi của thông số pH khi sử dụng hai vật liệu keo tụ khác nhau. Khi tiến hành khảo sát thông số nào thì các giá trị của thông số đó được điều chỉnh thay đổi, còn các thông số khác giữ cố định. Sau khi xử lý, các bông keo tụ sẽ được để lắng trong thời gian 5 phút trước khi được đem đi phân tích.

Phương pháp phân tích hóa học

Độ màu nước thải sau quá trình xử lý được xác định bằng máy đo màu HANNA HI 96727. Hàm lượng COD của nước thải sau quá trình xử lý được xác định bằng máy đo HANNA 83214. Xác định pH bằng máy đo pH HANA HI 98107. Khối lượng PGa21Ca và phèn nhôm đưa vào được xác định bằng cân điện tử PRESICA XR 125 SM.

Phương pháp xây dựng mô hình thực nghiệm

Cấu tạo mô hình tự động hóa xử lý nước thải dệt nhuộm gồm các bộ phận cơ bản sau: (1) Bể chứa nước thải dệt nhuộm; (2) Bể phản ứng - keo tụ; (3) Bể chứa nước sau xử lý; (4) Bể chứa cặn; (5) Máy khuấy tự động; (6) Van; (7) Bơm.



Hình 1. Cấu tạo mô hình tự động hóa.

Sau khi cài đặt các thông số (chế độ, lượng hóa chất keo tụ, tốc độ khuấy, thời gian lắng), mô hình tự động hóa xử lý nước thải dệt nhuộm hoạt động theo nguyên tắc như sau: Nước thải dệt nhuộm sẽ được bơm từ bể chứa nước thải vào bể keo tụ. Hóa chất sẽ được tự động đong với khối lượng xác định và tự động đổ vào bể khi nước đầy. Tiếp theo đó, cánh khuấy khuếch tán hóa chất đều trong nước. Sau một

khoảng thời gian được đặt sẵn trên bảng điều khiển, cánh khuấy sẽ ngừng khuấy, quá trình keo tụ tiếp tục diễn ra và các bông keo tụ lắng xuống đáy bể. Nước sau lắng được bơm qua bể chứa nước sau xử lý. Cuối cùng, van điện từ tự động mở để xả phần cặn và các bông ở đáy bể vào bể chứa cặn, chuẩn bị cho lần xử lý tiếp theo.

Phương pháp xử lý số liệu

Số liệu sau khi thu thập sẽ được xử lý và vẽ biểu đồ bằng phần mềm Microsoft Office Excel, Microsoft Word. Hiệu suất xử lý theo chỉ tiêu độ màu được tính theo công thức sau:

$$H(\%) = \frac{M_{(T)} - M_{(S)}}{M_{(T)}} \times 100 (\%)$$

Trong đó, $M_{(T)}$ là độ màu (Pt-Co) hoặc COD (mg/l) của nước trước khi xử lý; $M_{(S)}$ là độ màu (Pt-Co) hoặc COD (mg/l) của nước sau khi xử lý.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Kết quả khảo sát chất lượng nước thải

Nước thải dệt nhuộm được lấy trước khi vào bể điều hòa lưu lượng của DANATEX. Thời gian lấy mẫu được chia làm 3 đợt, mỗi đợt lấy mẫu đều vào lúc 9 giờ sáng các ngày 18/1/2017, 18/3/2017, 18/4/2017. Kết quả chất lượng nước thải sản xuất của nhà máy được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Kết quả nồng độ các chất ô nhiễm có trong nước thải sản xuất của nhà máy dệt nhuộm.

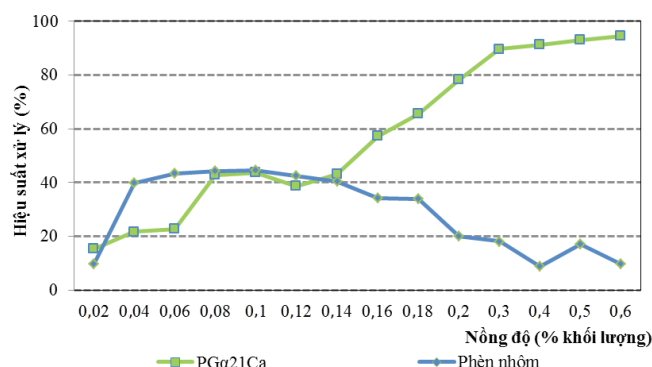
STT	Thông số	Đơn vị	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 3	QCVN 13:2015/ BTNMT - Cột B [6]
1	pH		8	7	7	5,5-9
2	Độ màu	Pt-Co	1.825	710	810	200
3	COD	mg/l	490	715	1.207	200
4	SS	mg/l	180	193	249	100

Số liệu mỗi đợt lấy mẫu khác nhau, điều này có thể được giải thích bởi sự ảnh hưởng của quá trình sản xuất cũng như nguyên liệu thuốc phẩm nhuộm đầu vào mỗi thời điểm khác nhau, đây là nguyên nhân ảnh hưởng trực tiếp đến lưu lượng và đặc điểm nước thải sản xuất của nhà máy.

Trong các đợt lấy mẫu, giá trị pH nằm trong quy chuẩn, độ màu vượt 3,05-8,12 lần, nồng độ CHC vượt 1,45-5,04 lần, nồng độ chất rắn lơ lửng (SS) vượt 0,8-1,49 lần so với quy chuẩn cho phép. Vì vậy, việc xử lý nước thải trước khi thải ra môi trường để đạt được nồng độ mà quy chuẩn cho phép là rất cần thiết.

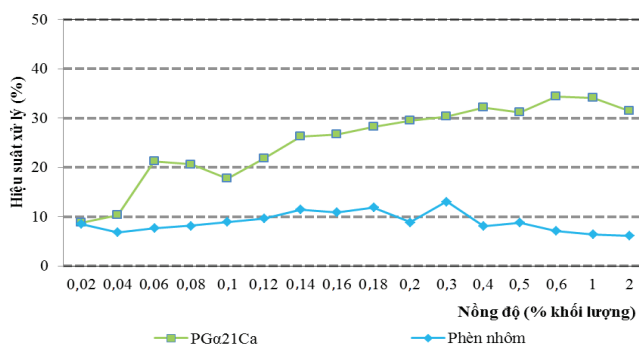
Kết quả nghiên cứu về khả năng xử lý độ màu và CHC trong nước thải dệt nhuộm bằng hóa chất keo tụ

Ảnh hưởng của nồng độ hóa chất keo tụ khả năng xử lý độ màu và CHC:



Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ hóa chất keo tụ đến khả năng xử lý độ màu.

Theo biểu đồ hình 2, hiệu quả xử lý độ màu tỷ lệ thuận với nồng độ PGa21Ca, với nồng độ từ 0,02-0,6% thì hiệu suất xử lý từ 15-95%, và ứng với nồng độ PGa21Ca là 0,6% thì độ màu đạt giá trị thấp nhất (100 Pt-Co). Ngược lại với phenol, hiệu suất tăng giảm không đều khi tăng nồng độ phenol, cụ thể khi tăng nồng độ phenol từ 0,02% lên 0,1% thì hiệu suất xử lý tăng từ 10% lên 45%, ứng với nồng độ 0,1% độ màu là 1.010 Pt-Co, khi nồng độ tăng từ 0,12 lên 0,6% hiệu suất xử lý bắt đầu giảm từ 42% xuống 10%.

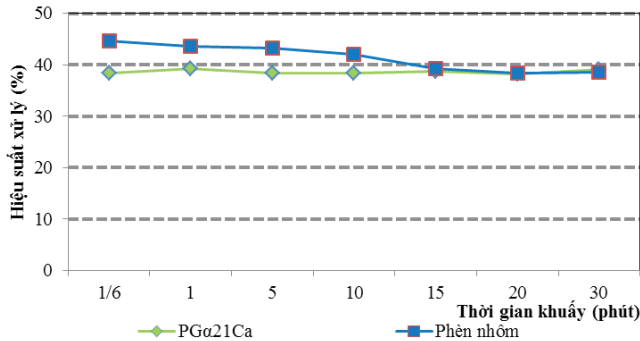


Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ hóa chất keo tụ đến khả năng xử lý CHC.

Theo hình 3, hiệu suất xử lý CHC trong nước thải dệt nhuộm của phenol thấp hơn so với PGa21Ca. Đối với PGa21Ca, khi tăng nồng độ từ 0,02% đến 0,6% thì hiệu suất xử lý có xu hướng tăng từ 9% đến 34% và ứng với nồng độ PGa21Ca là 0,6% đạt giá trị cao nhất là 34%. Trong khi đó, đối với phenol thì hiệu suất xử lý tăng từ 8% đến 13% khi tăng nồng độ từ 0,02% đến 0,3%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ từ 0,4% đến 2% thì hiệu suất lại giảm từ 8%

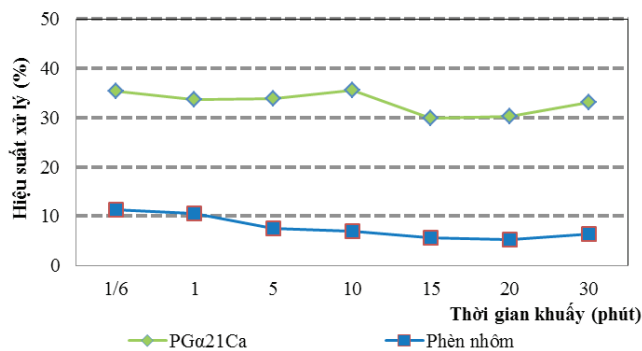
xuống 6%. Ứng với nồng độ 0,3% thì hiệu suất xử lý của phèn nhôm là cao nhất, đạt 13%.

Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng xử lý độ màu, CHC của hóa chất keo tụ:



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian khuấy đến khả năng xử lý độ màu của hóa chất keo tụ.

Yếu tố thời gian không ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả xử lý độ màu của PGα21Ca, cụ thể khi tăng thời gian khuấy từ 10 giây đến 30 phút, hiệu suất dao động trong khoảng 38% đến 39%. Ngược lại với PGα21Ca, thời gian khuấy của phèn nhôm ảnh hưởng lớn đến hiệu quả xử lý độ màu, kết quả cho thấy khi tăng thời gian khuấy từ 10 giây lên 30 phút hiệu suất xử lý giảm từ 44% xuống 38% (hình 4). Hiệu suất xử lý của phèn nhôm giảm có thể được giải thích như sau: Khi càng tăng thời gian khuấy vượt quá ngưỡng thời gian phù hợp với phèn nhôm thì những bông keo tụ được tạo thành khi bị xáo trộn trong thời gian lâu phá vỡ, do vậy hiệu quả keo tụ sẽ giảm.

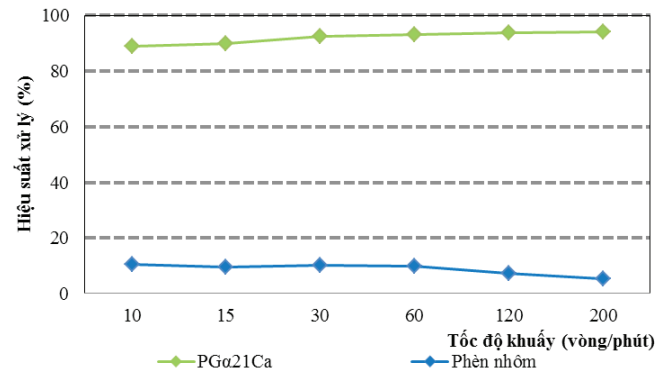


Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian khuấy đến hiệu quả xử lý CHC của hóa chất keo tụ.

Cũng tương tự như kết quả xử lý màu của PGα21Ca, thời gian khuấy không ảnh hưởng nhiều đến khả năng xử lý CHC trong nước thải dệt nhuộm. Khi tăng thời gian khuấy từ 10 giây lên 30 phút, hiệu suất xử lý CHC của PGα21Ca dao động từ 30 đến 35%, còn đối với phèn nhôm càng tăng thời gian khuấy thì hiệu suất càng giảm, cụ thể là với thời gian từ 10 giây lên 30 phút thì hiệu suất giảm từ 11 xuống 5% (hình 5). Tuy nhiên, dù có thay đổi thời gian khuấy

như thế nào thì hiệu suất xử lý CHC trong nước thải dệt nhuộm của phèn nhôm vẫn thấp hơn nhiều so với PGα21Ca.

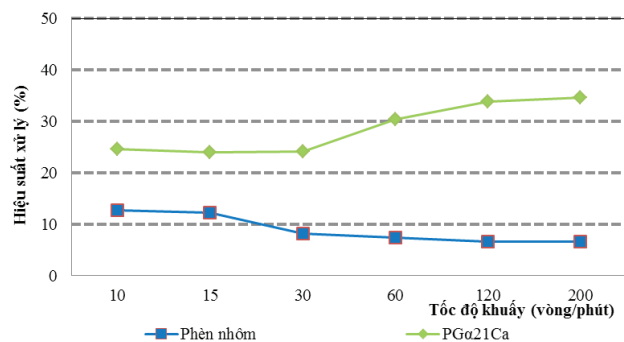
Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến xử lý độ màu, CHC của hóa chất keo tụ:



Hình 6. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến xử lý độ màu của hóa chất keo tụ.

Kết quả hình 6 cho ta thấy, với tốc độ 10 vòng/phút khả năng xử lý của PGα21Ca là 89%, khi tăng tốc độ 15-200 vòng/phút thì hiệu suất xử lý màu có xu hướng tăng, dao động từ 90 đến 94%. Điều đó cho thấy rằng, tốc độ khuấy ảnh hưởng nhiều trong quá trình xử lý độ màu của vật liệu PGα21Ca, tốc độ càng lớn thì quá trình xáo trộn càng lớn, làm cho các bông keo tụ gắn kết với nhau nhiều hơn, tạo thành các bông cặn lớn hơn. Tốc độ khuấy tối ưu đối với vật liệu PGα21Ca là 120 vòng/phút.

Tương tự như vật liệu PGα21Ca, tốc độ khuấy ảnh hưởng nhiều trong quá trình xử lý độ màu của phèn nhôm, tuy nhiên tốc độ khuấy càng lớn thì quá trình tạo xáo trộn càng lớn và làm cho các bông keo tụ bị phá vỡ, khác với PGα21Ca tốc độ khuấy trộn càng nhỏ thì khả năng tạo bông của phèn nhôm càng tốt, với tốc độ 10 vòng/phút khả năng xử lý của phèn nhôm là 10%, khi tăng tốc độ 15-200 vòng/phút thì hiệu suất xử lý màu có xu hướng giảm xuống, dao động từ 10 xuống 5%. Do vậy, tốc độ tối ưu đối với phèn nhôm là 10 vòng/phút.

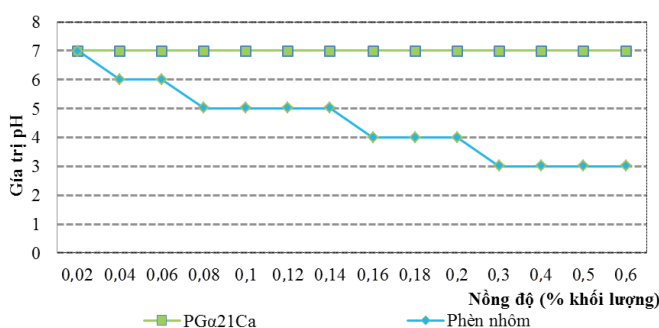


Hình 7. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu quả xử lý CHC của hóa chất keo tụ.

Tốc độ khuấy ảnh hưởng đáng kể đến khả năng xử lý CHC của mỗi vật liệu. Đối với vật liệu PGα21Ca, khi tăng tốc độ khuấy thì hiệu suất có xu hướng tăng lên và với tốc độ 200 vòng/phút hiệu suất đạt là 35%, đây được xem là tốc độ khuấy tối ưu của PGα21Ca (hình 7). Tuy nhiên, đối với phèn nhôm thì hiệu suất có xu hướng giảm dần khi tăng dần tốc độ khuấy và ứng với tốc độ tối ưu của phèn nhôm 15 vòng/phút thì hiệu suất đạt 13%.

Ảnh hưởng của PGα21Ca và phèn nhôm đến giá trị pH:

Khi cho lượng phèn nhôm vào để xử lý nước thải dệt nhuộm, pH giảm nên phải đưa xút vào để nâng pH lên khoảng cho phép quy định tại QCVN 13: 2015/BTNMT - Cột B.



Hình 8. Ảnh hưởng của lượng hóa chất keo tụ đến giá trị pH.

Với pH ban đầu là 8, khi sử dụng nồng độ PGα21Ca tối ưu để xử lý độ màu, giá trị pH giảm về 7 và không thay đổi khi tiếp tục tăng nồng độ PGα21Ca (hình 8). Điều này có thể được giải thích như sau: PGα21Ca là một polyme tự nhiên được trùng hợp từ poly-gamma glutamic axit, đây là một axit yếu, PGα21Ca được tạo thành bởi sự phối trộn từ poly-gamma glutamic axit với nguyên tố canxi, do vậy trong bản thân hóa chất keo tụ PGα21Ca được tạo thành vẫn còn tồn tại nhiều ion H^+ của gốc $-COOH$. Khi được hoàn trộn trong môi trường có pH cao thì các ion H^+ sẽ được trung hòa, đây là lý do khiến pH giảm xuống. Mặt khác, các $-COOH$ tạo liên kết hydro với nhau, làm tăng cấu trúc không gian của mạch polyme nên cho dù tăng khối lượng hóa chất lên thì môi trường dung dịch nước vẫn ở trung tính. Trong khi đó, khi sử dụng phèn nhôm để xử lý nước thải dệt nhuộm thì làm giảm giá trị pH khi tăng nồng độ phèn nhôm, cụ thể là khi nồng độ phèn nhôm cho vào là 0,02% thì pH là 7, khi tăng lên 0,04-0,06% thì pH là 6, tiếp tục tăng nồng độ từ 0,08% đến 0,14% thì giá trị pH giảm xuống 5, trong khoảng nồng độ từ 0,16-0,2% thì pH giảm về 4, khi tăng nồng độ từ 0,3% đến 0,6% thì giá trị pH là 3, vượt ra ngoài giá trị pH cho phép.

Nồng độ của hóa chất keo tụ sẽ ảnh hưởng đến sự thủy phân trong quá trình keo tụ, sự giảm pH trong dung dịch, do vậy sẽ ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý COD và xử lý màu trong nước thải. Khi tăng nồng độ phèn nhôm ta thấy giá trị pH giảm, điều đó có nghĩa là một lượng phèn đưa vào nước để khử màu và khử các chất khác vượt quá ngưỡng tối ưu của hóa chất keo tụ, tức là phèn nhôm rơi vào trạng thái “dư thừa”, hiện tượng các muối nhôm (Al^{3+}) đã bị thủy phân trong nước càng nhiều, càng giải phóng nhiều ion H^+ dẫn đến hiện tượng pH giảm. Sự giảm pH trong dung dịch sau xử lý khi sử dụng quá nhiều phèn nhôm cũng được nhiều nghiên cứu đề cập. [4, 7, 8].

Đề xuất mô hình tự động hóa xử lý nước thải dệt nhuộm bằng hóa chất keo tụ PGα21Ca (hình 9)

Ưu điểm của mô hình: Đáp ứng được khả năng xử lý độ màu đạt QCVN 13:2015/BTNMT - Cột B; không cần phải trung hòa pH nước sau xử lý; mô hình có cấu tạo đơn giản, quản lý vận hành và bảo dưỡng dễ dàng; lượng hóa chất được đưa vào vừa đủ để xử lý sau khi người sử dụng đã xác định nồng độ chất tạo màu đầu vào; không tốn nhiều diện tích đặt mô hình; mô hình có chế độ tự động tự làm sạch nên dễ dàng vệ sinh cho máy móc; trong trường hợp bảng vi mạch có vấn đề, mô hình sẽ thiết lập hệ thống bấm tay nên vẫn có thể tiếp tục xử lý được nước thải.

Nhược điểm: Mô hình chưa tự phân tích màu đầu vào của nước thải, do vậy chưa tự động xác định được lượng hóa chất cần thêm vào.



Hình 9. Cấu tạo mô hình tự động hóa xử lý nước thải dệt nhuộm.

Kết quả vận hành mô hình: Mô hình được vận hành thí điểm 201 lượt, nước thải dệt nhuộm lấy từ DANATEX, được tiến hành với các thông số như trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Thông số vận hành mô hình.

Thông số	Giá trị thực hiện
Thể tích nước thải (l)	20
Lượng PGα21Ca (g)	60
Thời gian khuấy PGα21Ca (phút)	10
Thời gian lắng (phút)	10
Tốc độ khuấy (vòng/phút)	200
Độ màu ban đầu (Pt-Co)	1.825
COD đầu vào (mg/l)	490

Nước thải sau xử lý bởi mô hình tự động hóa có giá trị pH = 7, độ màu là 100 Pt-Co đạt QCVN 13:2015/BTNMT - Cột B (hiệu suất xử lý đạt 95%), nồng độ CHC là 322 mg/l (hiệu suất xử lý CHC đạt 34, 01%) (hình 10).

**Hình 10. Mẫu nước thải trước và sau xử lý.**

Thông qua thí nghiệm, chúng tôi cũng tổng hợp chi phí xử lý với mẫu 20 lít nước thải như sau: Với PGα21Ca là 12.000 VND; còn phèn nhôm ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) là 2.400 VND. Tuy giá hóa chất cũng như chi phí đầu tư trong việc xử lý nước thải của PGα21Ca đắt hơn so với phèn nhôm, nhưng xét về hiệu suất xử lý màu và COD thì PGα21Ca hiệu quả hơn so với phèn nhôm (95% so với 45%).

Kết luận

Mặc dù giá hóa chất PGα21Ca cao hơn so với phèn nhôm nhưng kết quả nghiên cứu đã cho thấy được rằng, khả năng xử lý độ màu của vật liệu PGα21Ca (95%) cao hơn so với vật liệu phèn nhôm (45%) đang được sử dụng tại DANATEX. Bên cạnh đó, vật liệu PGα21Ca cũng góp phần xử lý một phần CHC, giảm tải được công suất hoạt động của công trình xử lý sinh học phía sau.

Sự kết hợp thành công khi sử dụng vật liệu keo tụ PGα21Ca và mô hình tự động hóa xử lý nước thải dệt nhuộm góp phần đáng kể trong việc nâng cao hiệu suất xử lý, đơn giản hoá trong công tác giám sát và quản lý của nhân viên trong việc vận hành và quản lý hệ thống xử lý nước thải tại doanh nghiệp.

Trong tương lai, nhóm nghiên cứu sẽ tiếp tục nghiên cứu, cải tiến và hướng tới mô hình có thể xử lý được cả CHC và ít tiêu tốn năng lượng, đặc biệt có thể sử dụng năng lượng mặt trời làm nguồn điện năng trong quá trình vận hành mô hình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Tổng cục Môi trường (2011), *Tài liệu kỹ thuật "Hướng dẫn đánh giá sự phù hợp của công nghệ xử lý nước thải và một số công nghệ xử lý nước thải đối với ngành Chế biến thủy sản, Dệt may, Giấy và bột giấy"*.
- [2] Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga (2002), *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật.
- [3] M.S. Rahbar, E. Alipour, R.E. Sedighi (2006), "Color removal from industrial wastewater with a novel coagulant flocculant formulation", *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **3**(1), pp.79-88.
- [4] H. Patel, R.T. Vashi (2013), "Comparison of naturally prepared coagulants for removal of COD and color from textile wastewater", *Global NEST Journal*, **15**(4), pp.522-528.
- [5] A.M.S. Vieira, M.F. Vieira, G.F. Silva, A.A. Araujo, M.R. Fagundes-Klen, M.T. Veit, R. Bergamasco (2010), "Use of Moringa oleifera Seed as a Natural Adsorbent for Wastewater Treatment", *Water Air Soil Poll.*, **206**(1-4), pp.273-281.
- [6] QCVN 13:2015/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp dệt nhuộm.
- [7] S. Ashraf, P. Elmira, N. Manouchehr, A. Mokhtar (2011), "Removal of Co(II) from Aqueous Solution by Electrocoagulation Process Using Aluminum Electrodes", *Desalination*, **279**(1-3), pp.121-126.
- [8] Bùi Thị Tuyết Loan (2013), *Nghiên cứu phương pháp xử lý nước thải công nghiệp in*, Luận án tiến sỹ Kỹ thuật môi trường.

Nghiên cứu xây dựng điều kiện áp dụng các loại hình công nghệ khai thác vỉa than dày trung bình và dốc đứng

Đào Trọng Cường^{1*}, Đỗ Mạnh Phong², Đặng Vũ Chí², Nguyễn Quế Thanh³

¹Bộ Công thương

²Trường Đại học Mỏ - Địa chất

³Công ty than Hồng Thái

Ngày nhận bài 15/8/2017; ngày chuyển phân biên 18/8/2017; ngày nhận phân biên 18/9/2017; ngày chấp nhận đăng 22/9/2017

Tóm tắt:

Trong thời gian gần đây, ở các mỏ than hầm lò vùng Quảng Ninh đã áp dụng thử nghiệm công nghệ khai thác bởi tổ hợp 2ANSH; công nghệ lò chợ xiên chéo và giàn chống mềm ZRY để khai thác các vỉa than dày trung bình, dốc đứng. Việc áp dụng hệ thống và công nghệ khai thác có hiệu quả cần dựa trên cơ sở xác định cụ thể đặc điểm điều kiện địa chất - mỏ của từng khu vực vỉa than. Trên cơ sở nghiên cứu tổng hợp các kinh nghiệm khai thác than của các nước trên thế giới và thực tế ở nước ta, bài báo đã phân tích các yếu tố ảnh hưởng và xây dựng bảng phân loại điều kiện áp dụng thích hợp của các loại hình hệ thống khai thác (HTKT) vỉa than dày, dốc đứng. Kết quả so sánh các chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật của các HTKT vỉa than dày trung bình, dốc đứng cho phép định hướng lựa chọn công nghệ phù hợp cũng như mở ra triển vọng áp dụng đa dạng các HTKT ở vùng than Quảng Ninh.

Từ khóa: Công nghệ khai thác, dày trung bình, dốc đứng, giàn mềm ZRY, vỉa than.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Hàng năm, sản lượng khai thác từ các vỉa than dày trung bình, dốc đứng chiếm khoảng 7-8% tổng sản lượng than của Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam [1, 2]. Những năm gần đây, ở một số mỏ than vùng Uông Bí đã đưa vào áp dụng thử nghiệm công nghệ khai thác cơ giới hóa sử dụng tổ hợp 2ANSH; công nghệ khai thác lò chợ xiên chéo, chống giữ bằng giàn mềm ZRY. Các loại hình công nghệ này bước đầu khẳng định tính ưu việt hơn hẳn các công nghệ khai thác thủ công; từ đây mở ra triển vọng áp dụng để khai thác hiệu quả các vỉa than trong các điều kiện địa chất - mỏ tương tự. Tuy nhiên, để áp dụng hiệu quả mỗi loại hình HTKT đối với từng khu vực vỉa than dày trung bình, dốc đứng, cần xác định các yếu tố ảnh hưởng và xây dựng điều kiện của các loại hình HTKT áp dụng cho điều kiện địa chất - mỏ vùng than Quảng Ninh.

Nội dung nghiên cứu

Các yếu tố cơ bản ảnh hưởng đến việc lựa chọn HTKT hợp lý

Những yếu tố cơ bản ảnh hưởng đến việc lựa chọn HTKT hợp lý nói chung cũng như HTKT vỉa than dày trung bình và dốc đứng nói riêng bao gồm: Yếu tố sản trạng vỉa, tính chất của đá vách và đá trụ, mức độ phá huỷ kiến tạo, hệ số nở rời của đất đá, hệ số bền vững của vỉa than...[1-3].

Sản trạng của vỉa than:

Chiều dày vỉa và mức độ biến động chiều dày vỉa than: Yếu tố chiều dày và mức độ biến động chiều dày vỉa có ý nghĩa quan trọng trong việc lựa chọn công nghệ khai thác. Mỗi một công nghệ chỉ áp dụng phù hợp với một miền chiều dày vỉa than nhất định. Công nghệ khai thác phù hợp với chiều dày vỉa sẽ giúp nâng cao mức độ an toàn lao động cũng như tăng hiệu quả kinh tế - kỹ thuật trong sản xuất kinh doanh than.

Mức độ biến động của chiều dày vỉa đặc trưng bởi hệ số biến đổi chiều dày vỉa (V_m) theo các công trình thăm dò và bổ sung theo số liệu cập nhật thực tế sản xuất. Thực tế trong khai thác phân ra làm ba mức độ biến động chiều dày vỉa: Khi $V_m < 15\%$ - ít biến động (khá ổn định); khi $V_m = 15 \div 35\%$ - tương đối phức tạp (ổn định trung bình) và khi $V_m > 35\%$ - biến động lớn (không ổn định).

Góc dốc và mức độ biến động góc dốc vỉa than: Cũng như chiều dày vỉa than, góc dốc và mức độ biến động góc dốc vỉa là yếu tố quyết định việc áp dụng loại hình công nghệ khai thác phù hợp. Mức độ biến động góc dốc vỉa than được đặc trưng bởi hệ số biến đổi góc dốc vỉa (K_α) theo các kết quả thăm dò và cập nhật thực tế. Căn cứ các giá trị của V_α , xác định vỉa than thuộc loại ổn định khi $V_\alpha < 15\%$; tương đối ổn định khi $V_\alpha = 15 \div 35\%$ và không ổn định khi $V_\alpha > 35\%$.

*Tác giả liên hệ: Email: CuongDaT@moit.gov.vn

The study into the construction of applied conditions of methods for exploiting fairly thick and steeply inclined coalbeds

Trong Cuong Dao^{1*}, Manh Phong Do², Vu Chi Dang²,
Que Thanh Nguyen³

¹Ministry of Industry and Trade

²Hanoi University of Mining and Geology

³Hong Thai Coal Company

Received 15 August 2017; accepted 22 September 2017

Abstract:

In recent years, underground coal mines in Quang Ninh have been exploited through using the shield support 2ANSH technology and the flexible shield support ZRY for mining steep coal seams with medium thickness. The accomplishment of applying these mining systems and technologies needs to be based on the specific geological conditions of each coal seam. Based on the study into the coal mining experience of countries around the world and the real experience in Vietnam, this paper presents an analysis of the influential factors and constructs the classification table of the appropriate application conditions of various coal mining methods for steep and medium thickness coal seams. The comparison results of technical and economical indicators of these methods allow to select the appropriate mining technology as well as offering the prospects for diversified applications of mining technologies in Quang Ninh coalfield.

Keywords: Coal seam, flexible support shield ZRY, medium thickness, mining technology, steep drop.

Classification number: 2.7

Cấu tạo vỉa than:

Cấu tạo vỉa than được đặc trưng bởi tỷ lệ phần trăm giữa tổng chiều dày các lớp đá kẹp so với toàn chiều dày vỉa than tính cả kẹp (hệ số k_1). Nhìn chung, khi các vỉa than có cấu tạo đơn giản, ít đá kẹp sẽ thuận lợi cho công tác khai thác tại gương lò, cũng như thu hồi than trong các HTKT buồng - thượng, lò dọc vỉa phân tầng. Nếu như vỉa than có lớp đá kẹp lớn, hoặc nhiều lớp đá kẹp, việc khai và thu hồi than sẽ trở nên phức tạp, khó khăn hơn. Với trường hợp này, trong quá trình thu hồi than, lượng đá lớn sẽ gây trở ngại cho cửa tháo than, gây ách tắc cũng như ảnh hưởng đến khả năng

thu hồi than.

Tính chất cơ lý của đá vách và đá trụ vỉa than:

Tính chất cơ lý của đá vách và đá trụ vỉa than đóng vai trò quan trọng trong việc xác định và tính toán các thông số cơ bản của sơ đồ HTKT, quyết định cách thức chống giữ trong quá trình khai thác và phương pháp điều khiển đá vách. Các chỉ tiêu cơ lý cơ bản như trọng lượng thể tích đất đá, hệ số nở rời, độ kiên cố, độ bền nén và bền kéo, tính chất sập đổ của vách vỉa, độ kháng lún của vách và trụ vỉa, diện tích lộ trần sau khi khai... là các yếu tố có ảnh hưởng đến việc tính toán và xác định các thông số của sơ đồ công nghệ khai thác.

Hệ số kiên cố của than:

Hệ số kiên cố của than ảnh hưởng đến cả công tác khai và thu hồi than ở gương khai thác. Nếu như khâu than bởi phương pháp khoan nổ mìn, với loại than mềm, chỉ cần lượng thuốc nổ ít, phần than dễ tự sập hơn. Do thể tích than cần phá nổ trong buồng ít, sẽ tạo khả năng có thể tăng chiều cao phân tầng khai thác; từ đó giảm được số lượng lò thượng khai thác. Ngược lại, trong trường hợp khai thác loại than cứng, công tác khâu than gặp khó khăn, cần tăng chi phí thuốc và kíp nổ; do khả năng khoan nổ mìn bị hạn chế sẽ dẫn đến tăng số lượng các lò thượng khai thác.

Mức độ phá hủy kiến tạo vỉa than:

Các phá hủy kiến tạo ảnh hưởng rất lớn tới công tác chuẩn bị khu vực khai thác, cũng như công tác khai thác. Ngoài ra, biên độ dịch chuyển của các đứt gãy này cũng ảnh hưởng lớn tới hiệu quả áp dụng của công nghệ khai thác. Để đánh giá mức độ phá hủy kiến tạo có thể sử dụng các hệ số đặc trưng cho số lượng, chiều dài và biên độ của phay phá: Hệ số biểu thị tổng chiều dài các phay phá trên một đơn vị diện tích và hệ số biểu thị số lượng phay phá trên một đơn vị chiều dài đường lò.

Xây dựng điều kiện áp dụng các loại hình HTKT vỉa than dày trung bình và dốc đứng

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu áp dụng HTKT vỉa dày trung bình, dốc đứng trước đây, đối chiếu với các yếu tố cơ bản ảnh hưởng đến việc lựa chọn HTKT hợp lý, chúng tôi xây dựng điều kiện áp dụng các loại hình HTKT vỉa dày trung bình, dốc đứng, cụ thể như sau:

Điều kiện áp dụng các HTKT:

Điều kiện áp dụng HTKT dạng buồng: Đối với các HTKT buồng - thượng và buồng - thượng chéo, có thể áp dụng để khai thác các vỉa than có mức độ biến động chiều dày vỉa thuộc loại ổn định đến không ổn định với tính chất đá vách và đá trụ bất kỳ; góc dốc vỉa $\alpha \geq 45^\circ$ với mức độ biến động góc dốc vỉa trong phạm vi khá rộng. Tuy nhiên, khi góc dốc vỉa càng cao thì tỷ lệ thu hồi than càng lớn. Nếu đá vách vỉa dễ sập đổ, khả năng thu hồi than sẽ giảm; còn với đá vách vỉa thuộc loại bền vững, khó sập đổ sẽ tạo áp lực lớn lên buồng khấu và ảnh hưởng đến khai thác phân tầng tiếp theo, làm cho các đường lò chuẩn bị bị biến dạng, gây khó khăn cho công tác khai thác. Về mức độ phá hủy kiến tạo vỉa than, các HTKT buồng - thượng và buồng - thượng chéo có thể áp dụng trong trường hợp khu vực có phay phá bất kỳ. Do các lò thượng đào gần nhau, cho phép thăm dò cấu tạo vỉa than trong khu vực khai thác khá cụ thể, nên có thể phát hiện phay phá và kịp thời khắc phục bằng cách chuyển gương khai thác ra ngoài vùng ảnh hưởng của phá hủy kiến tạo. Điều kiện áp dụng các HTKT dạng buồng xem trong bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện áp dụng các HTKT dạng buồng [4].

TT	Thông số	Điều kiện áp dụng	
		Buồng - thượng	Buồng - thượng chéo
1	Chiều dày vỉa	< 6,0 m, ổn định đến không ổn định	
2	Góc dốc vỉa	$\geq 45^\circ$, ổn định đến không ổn định	
3	Cấu tạo vỉa	Từ đơn giản đến phức tạp	
4	Đá vách và đá trụ vỉa	Bất kỳ	
5	Tính chất cơ học của than	Than có độ cứng bất kỳ	
6	Mức độ phá hủy kiến tạo	Có thể áp dụng ở các khu khai thác nhiều phay phá, đứt gãy	
7	Ưu tiên áp dụng	Khai thác tận thu các khu vực nhỏ lẻ	Khai thác tận thu các khu vực vỉa trữ lượng lớn

Điều kiện áp dụng HTKT lò dọc vỉa phân tầng: Công nghệ khai thác lò dọc vỉa phân tầng áp dụng trong trường hợp vỉa than có góc dốc $\alpha > 45^\circ$ và mức độ biến động góc dốc thuộc loại ổn định đến không ổn định. Khi góc dốc vỉa than càng lớn thì tỷ lệ thu hồi than hạ trần càng cao. HTKT lò dọc vỉa phân tầng có thể áp dụng cho các vỉa than với đá vách và đá trụ tính chất bất kỳ. Khi góc dốc vỉa nhỏ và đá vách thuộc loại dễ sập đổ sẽ làm giảm khả năng thu hồi than hạ trần; nếu đá vách bền vững, khó sập đổ không những sẽ tạo áp lực lớn lên lò chợ mà còn gây ảnh hưởng đến khai thác phân tầng tiếp theo, làm biến dạng (nén bẹp) các đường lò chuẩn bị và gây khó khăn cho công tác khai thác. Về phương diện mức độ phá hủy kiến tạo, HTKT này có thể áp dụng trong trường hợp có phay phá bất kỳ. Do các lò dọc vỉa phân tầng đào gần nhau, nên tạo điều kiện thăm dò khá cụ thể cấu tạo vỉa than tại các phân tầng và có thể phát

hiện phay phá... Điều này cho phép thuận lợi và kịp thời để xuất biện pháp khắc phục bằng cách chuyển diện khai thác lò chợ sang vị trí mới ngoài vùng ảnh hưởng của phá hủy kiến tạo. Tổng hợp điều kiện áp dụng HTKT lò dọc vỉa phân tầng xem bảng 2.

Bảng 2. Điều kiện áp dụng HTKT lò dọc vỉa phân tầng [5].

TT	Thông số	Điều kiện áp dụng
1	Chiều dày vỉa	< 6,0 m, ổn định đến ổn định trung bình
2	Góc dốc vỉa	$\geq 45^\circ$, ổn định đến ổn định trung bình
3	Cấu tạo vỉa	Từ đơn giản đến phức tạp
4	Đá vách và trụ vỉa	Bất kỳ
5	Tính chất cơ học của than	Than có độ cứng bất kỳ
6	Mức độ phá hủy kiến tạo	Có thể áp dụng ở khu vực có nhiều phay phá đứt gãy (tuy nhiên, giảm hiệu quả khai thác)
7	Vật liệu chống giữ gương khấu	Giá thủy lực loại XDY-1T2/LY của Trung Quốc hoặc Việt Nam sản xuất

Điều kiện áp dụng HTKT chia cột theo hướng dốc với tổ hợp dạng 2ANSH: HTKT chia cột theo hướng dốc, cơ giới hoá (CGH) đồng bộ sử dụng tổ hợp 2ANSH áp dụng trong trường hợp vỉa than dày từ 1,2÷2,2 m và góc dốc $\alpha > 40^\circ$; vỉa thuộc loại ổn định về biến động chiều dày và góc dốc. Yêu cầu vỉa than có cấu tạo đơn giản để có thể khấu than bằng máy bào. Trong trường hợp vỉa có cấu tạo phức tạp và trong vỉa có lớp kẹp cứng ($f > 3$) sẽ làm hao mòn thiết bị, đôi khi cần phá vỡ bằng khoan nổ mìn và gây ách tắc sản xuất. Đá vách đòi hỏi phải có mức độ ổn định từ trung bình trở lên. Trong trường hợp đá vách dễ sập đổ sẽ gây tụt nóc, phải mất công xử lý, đồng thời giàn chống mất áp và gây khó khăn trong công tác di chuyển. Khu vực áp dụng công nghệ khai thác này đòi hỏi hạn chế tối đa vấn đề nước ngầm chảy vào gương lò, gây khó khăn cho quá trình khấu và tải than. Tổng hợp điều kiện áp dụng HTKT chia cột theo hướng dốc, CGH đồng bộ sử dụng tổ hợp 2ANSH xem bảng 3.

Bảng 3. Điều kiện áp dụng HTKT chia cột theo hướng dốc, CGH với tổ hợp 2ANSH [6].

TT	Thông số	Điều kiện áp dụng
1	Chiều dày vỉa	1,2÷2,2 m
2	Góc dốc vỉa	$40^\circ \div 90^\circ$
3	Cấu tạo vỉa than	Đơn giản, ít hoặc không có đá kẹp
4	Độ bền cổ của than và đá kẹp	$f < 3$
5	Đá vách trực tiếp	Sét kết, bột kết, độ ổn định từ trung bình trở lên
6	Đá vách cơ bản	Nhẹ đến trung bình
7	Đá trụ trực tiếp của vỉa	Bền vững trung bình trở lên
8	Mức độ phay phá	Phay phá nhỏ hoặc không có phay phá
9	Điều kiện địa chất thủy văn	Khu vực không hoặc ít bị ảnh hưởng của nước mặt cũng như nước ngầm

Điều kiện áp dụng HTKT cột dài theo phương, lò chợ xiên chéo và giàn chống mềm ZRY: Kết quả từ kinh nghiệm khai thác sử dụng giàn chống của nước ngoài và tổng hợp kinh nghiệm khai thác sử dụng giàn chống mềm loại ZRY20/30L [2] trong thực tế tại vỉa 9b khu Trảng Khê II, Công ty than Hồng Thái cho thấy, các yếu tố ảnh hưởng của điều kiện địa chất - mỏ như sau:

Theo đặc tính kỹ thuật của giàn chống ZRY, phạm vi áp dụng khai thác các vỉa than dày $1,6 \div 4,5$ m. Trường hợp vỉa có chiều dày lớn hơn giới hạn trên, lò chợ sẽ phải khấu bỏ lại trụ hoặc vách vỉa và sẽ gây ra các hiện tượng trượt nền hoặc lở gương, rỗng nóc và ảnh hưởng đến công tác khai thác lò chợ. Khi vỉa mỏng hơn, lò chợ phải khấu một phần đá vách hoặc đá trụ vỉa sẽ làm giảm chất lượng than. Độ biến động chiều dày vỉa cũng ảnh hưởng trực tiếp không nhỏ đến khả năng làm việc của giàn cũng như công tác điều khiển giàn chống. Với vỉa than có độ biến động góc dốc lớn, dễ làm vận giàn và dẫn đến khả năng chịu tải của giàn chống giảm đi rõ rệt và khó điều khiển giàn trong quá trình khai thác. Kết quả phân tích cho phép rút ra kết luận: Phạm vi áp dụng tốt nhất trên thực tế của loại giàn chống này cho các vỉa than với chiều dày từ $2,0 \div 3,0$ m và góc dốc từ $45^\circ \div 75^\circ$ với điều kiện vỉa tương đối ổn định về chiều dày và góc dốc.

Điều kiện của đá vách và trụ vỉa than ảnh hưởng trực tiếp đến công tác khai thác và điều khiển giàn chống giữ lò chợ. Đá vách, đá trụ cứng sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho công tác khấu than ở gương lò chợ. Tuy nhiên, nếu đá vách khó sập đổ, tải trọng lên giàn nhỏ thì công tác điều khiển giàn khó khăn, thậm chí dễ gây nên hiện tượng trôi trượt giàn chống. Đá vách và đá trụ mềm yếu, dễ bị tụt lở, trượt nền và làm cho công tác vận hành, điều khiển giàn gặp khó khăn. Qua thực tế khai thác cho thấy, loại giàn chống này áp dụng thuận lợi khi điều kiện đá vách trực tiếp là sét hoặc bột kết có độ ổn định trung bình, đá trụ trực tiếp là sét hoặc bột kết thuộc loại trung bình đến bền vững.

Cấu tạo vỉa và tính chất bền vững của than: Vỉa có cấu tạo phức tạp, nhiều đá kẹp, các lớp đá kẹp dày và cứng sẽ gây khó khăn trong quá trình khoan nổ mìn khấu gương. Nếu ở gương lò than mềm, ngậm nước cũng gây nhiều trở ngại cho công tác khấu chống cũng như vận tải than trong lò chợ.

Yếu tố kiến tạo: Kiến tạo vỉa than phức tạp, có nhiều phay phá đứt gãy làm giảm độ ổn định của đá vách cũng như tính chất bền vững của than. Mặt khác, điều này còn ảnh hưởng trực tiếp đến mức độ ổn định của tuyến gương khai thác. Khu vực có nhiều phay phá phức tạp dẫn đến lò chợ bị chia cắt và buộc phải tháo lắp nhiều, ảnh hưởng đến công suất lò chợ và năng suất lao động của công nhân.

Tổng hợp điều kiện áp dụng công nghệ sử dụng giàn chống mềm ZRY 20/30L xem ở bảng 4.

Bảng 4. Điều kiện áp dụng HTKT cột dài theo phương, lò chợ xiên chéo và giàn chống mềm ZRY [7].

TT	Các yếu tố	Các thông số và điều kiện
1	Chiều dày vỉa (m)	$1,6 \div 2,5$; $2,0 \div 3,0$; $2,5 \div 3,5$ và $3,5 \div 4,5$
2	Góc dốc vỉa	$>45^\circ$ và tương đối ổn định
3	Cấu tạo vỉa	Đơn giản, vỉa ít hoặc không có đá kẹp
4	Độ kiên cố của than	Bất kỳ
5	Đá vách trực tiếp	Sét kết, bột kết có độ ổn định từ trung bình trở lên
6	Đá trụ trực tiếp	Tập sét kết và bột kết, bền vững trung bình
7	Mức độ phay phá	Phay phá nhỏ hoặc không có phay phá
8	Điều kiện địa chất thủy văn	Khu vực khai thác không hoặc ít bị ảnh hưởng của nước mặt và nước ngầm

Ưu và nhược điểm của các HTKT vỉa than dày trung bình, dốc đứng:

Trên cơ sở đánh giá đặc điểm điều kiện địa chất - mỏ các vỉa than dày trung bình, dốc đứng vùng Uông Bí, kết hợp với phân tích kết quả áp dụng công nghệ trong điều kiện thực tế thời gian qua, có thể tổng hợp các ưu, nhược điểm các loại hình HTKT như trong bảng 5.

Bảng 5. Ưu và nhược điểm của các HTKT vỉa than dày trung bình, dốc đứng.

TT	Tiêu chí so sánh	Các công nghệ khai thác			
		Lò dọc vỉa phân tầng	HTKT dụng bình	HTKT lò chợ 2ANS	Giàn mềm kiểu ZRY
1	Điều kiện áp dụng	Chiều dày vỉa $< 6,0$ m, ổn định đến ổn định trung bình; góc dốc $> 45^\circ$, đá vách, trụ bất kỳ	Chiều dày vỉa $< 6,0$ m, ổn định đến không ổn định; góc dốc $> 45^\circ$, đá vách, trụ bất kỳ	Chiều dày vỉa $1,2 \div 2,2$ m, góc dốc $> 45^\circ$, ổn định về chiều dày và góc dốc; đá vách, trụ ổn định	Chiều dày vỉa $1,6 \div 4,5$ m, góc $> 45^\circ$; tương đối ổn định về chiều dày và góc dốc
2	Công tác chuẩn bị	- Sơ đồ chuẩn bị phức tạp - Khối lượng đào các lò thượng lớn		- Sơ đồ chuẩn bị đơn giản - Khối lượng đào đường lò ít	
3	Công tác khai thác	Công tác khai thác phức tạp, quy trình công nghệ nhiều công đoạn; công suất thấp	Công tác khai thác tương đối đơn giản; công suất lò chợ thấp	Khai thác CGH, đòi hỏi trình độ vận hành thiết bị cao; công suất lò chợ khá cao	Đơn giản, quy trình công nghệ ít công đoạn; công suất lò chợ cao
4	Công tác vận tải	Phức tạp, vận tải than bằng máng cao; lắp đặt, cắt, thu hồi máng cao phức tạp	Đơn giản, vận tải than bằng máng trượt; công tác lắp đặt, tháo dỡ đơn giản	Đơn giản, vận tải than bằng gầu bảo trong gương, qua đường bằng máng trượt	Đơn giản, vận tải than bằng máng trượt; lắp đặt, tháo dỡ đơn giản
5	Công tác thông gió	- Thông gió cục bộ - Tương đối phức tạp	- Thông gió cục bộ - Phức tạp, phải thông gió ngược	- Thông gió bởi hạ áp chung của mỏ - Công tác thông gió đơn giản	
6	Mức độ an toàn	- An toàn, vị trí gương khấu được chống đỡ chắc chắn nhờ giá thủy lực, giá khung - Thuận lợi quản lý về mặt an toàn sản xuất	- An toàn cao. Vị trí của tháo thu hồi than được chống tăng cường bằng cũi và thành chắn - Quản lý an toàn khó khăn, phụ thuộc vào ý thức người lao động	- An toàn, vị trí gương khấu được chống đỡ chắc chắn bởi giàn chống - Thuận lợi trong công tác quản lý về mặt an toàn sản xuất	
7	Tồn thất than	Tồn thất tương đối lớn	Tồn thất than nhiều do than tại vị trí chống tăng cường cửa tháo khó sập đổ, không thu hồi được	Tồn thất than rất nhỏ	Tồn thất than nhỏ
8	Mức độ đầu tư	Mức độ đầu tư khá lớn cho các thiết bị: Máng cao, giá XDY và hệ thống cấp dịch	Đầu tư nhỏ do vận tải bằng máng trượt, không đầu tư vì thủy lực và hệ thống cấp dịch	Đầu tư tổ hợp thiết bị lớn - Chi phí thay thế vật tư nhập khẩu cao	Mức độ đầu tư lớn: Giàn chống ZRY và hệ thống cấp dịch
9	Số sánh chung	- Áp dụng tương đối tốt - Tồn thất than tương đối cao - Quản lý an toàn thuận lợi - Công suất lò chợ thấp	- Tồn thất than tương đối cao - Quản lý về an toàn khó khăn, phụ thuộc vào ý thức của con người - Công suất lò chợ thấp	- Áp dụng thuận lợi khi trữ lượng tập trung - Tồn thất than thấp - Quản lý an toàn thuận lợi - Công suất lò chợ khá cao	- Áp dụng thuận lợi - Tồn thất than thấp - Mức độ an toàn cao, thuận lợi trong quản lý - Công suất lò chợ cao

Kết quả và thảo luận

Từ kết quả đánh giá tình hình áp dụng các loại hình HTKT vỉa than dày trung bình và dốc đứng nêu trên tại các mỏ hầm lò vùng Quảng Ninh, nhóm tác giả đã tiến hành lập bảng so sánh một số chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật cơ bản của các HTKT như ở bảng 6.

Bảng 6. So sánh một số chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật của các HTKT vỉa than dày trung bình, dốc đứng.

TT	Tiêu chí so sánh	Đơn vị	Các công nghệ khai thác			
			Lò dọc vỉa phân tầng	HTKT dạng buồng	HTKT lò chợ ANSH	Giàn mềm kiểu ZRY
1	Công suất lò chợ	T/năm	25.000÷45.000	40.000÷70.000	50.000÷96.000	90.000
2	Năng suất lao động	T/công	2,0÷3,6	3,0÷4,0	3,1÷5,6	5,5
3	Chi phí thuốc nổ	kg/1.000 T	78÷167	300÷400	-	112
4	Chi phí kíp nổ	kíp/1.000 T	160÷348	700÷900	-	444
5	Chi phí mét lò	m/1.000 T	28÷48	30÷40	5,2÷11,4	16,7
6	Chi phí gỗ	m ³ /1.000 T	-	30÷40	29,1÷35,8	5,3
7	Tồn thất than	%	32÷40	40÷55	3,7÷19	16,3

Từ các kết quả phân tích và so sánh trên cho thấy:

- HTKT dạng buồng - thượng cho các chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật hạn chế, sản lượng khai thác và năng suất lao động thấp trong khi chi phí sản xuất cao, tỷ lệ tồn thất than lớn và khó đáp ứng yêu cầu về mặt an toàn trong quá trình khai thác.

- HTKT lò dọc vỉa phân tầng cơ bản đáp ứng được yêu cầu về kỹ thuật, mức độ an toàn tốt hơn HTKT dạng buồng và hiện đang được áp dụng tại nhiều công ty khai thác than hầm lò. Tuy nhiên, cũng như HTKT dạng buồng, HTKT này có các chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật thấp, tồn thất than cao và chi phí gỗ lớn.

- HTKT chia cột theo hướng dốc và sử dụng tổ hợp 2ANSH là công nghệ tiên tiến, có nhiều ưu điểm vượt trội so với các loại hình khai thác nêu trên. Hiện nay, Công ty than Hồng Thái đang áp dụng sơ đồ công nghệ này tại lò chợ vỉa 12 khu Trảng Khê II và dự kiến kết thúc khai thác vào năm 2020. Tuy nhiên, điều kiện áp dụng HTKT này đòi hỏi rất khắt khe. Mặt khác, trong thời điểm hiện tại sẽ gặp những khó khăn nhất định khi cần đầu tư lớn cho dây chuyền thiết bị đồng bộ.

- HTKT lò chợ xiên chéo, chống giữ bằng giàn mềm ZRY. Loại giàn mềm ZRY hiện tại có nhiều cải tiến nên có thể khắc phục được những hạn chế trước đây khi mỏ than Vàng Danh áp dụng sơ đồ công nghệ tương tự. Nhờ các cải tiến đó, điều kiện áp dụng loại hình công nghệ này tương đối linh hoạt, có thể định hướng cho hầu hết phạm vi vỉa than dày trung bình và góc dốc trên 45° [2].

Kết luận

Qua các nội dung nghiên cứu nêu trên, chúng tôi rút ra kết luận như sau:

- HTKT dạng buồng - thượng: Chỉ áp dụng mang tính tạm thời nhằm giải quyết yêu cầu về sản lượng theo kế hoạch được giao của mỏ.

- HTKT lò dọc vỉa phân tầng: Chỉ áp dụng khai thác tận thu ở các khu vực nhỏ lẻ, phân tán hoặc đối với các khu vỉa than có điều kiện biến động phức tạp và không thể tập trung hóa sản xuất.

- HTKT chia cột theo hướng dốc và sử dụng tổ hợp 2ANSH: Cần được xem xét kỹ lưỡng và định hướng áp dụng HTKT này cho khu vực trữ lượng khoáng sản tập trung khá lớn nhằm tăng thời gian sử dụng thiết bị và đảm bảo hiệu quả đầu tư.

- HTKT lò chợ xiên chéo, chống giữ bằng giàn mềm ZRY: Kết quả áp dụng thành công tại Công ty than Hồng Thái đã khẳng định sự phù hợp của HTKT này với điều kiện các vỉa than dày trung bình và dốc đứng ở vùng Uông Bí nói riêng cũng như tỉnh Quảng Ninh nói chung.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đào Trọng Cường (2014), "Đổi mới khoa học công nghệ trong ngành than", *Tạp chí Công thương*, **17**, tr.6-8.
- [2] Đào Hồng Quảng và nnk (2016), "Kết quả áp dụng giàn chống mềm loại ZRY trong khai thác vỉa dốc tại Công ty than Hồng Thái", *Tạp chí Công nghiệp mỏ*, **4**, tr.9-15.
- [3] Н.Ю. Малышев (1994), "Механизм разработки рациональных технических решений", *Горный информационно-статистический бюллетень*, **5**, МГТУ- Москва.
- [4] Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam (2017), *Hướng dẫn áp dụng công nghệ khai thác buồng - thượng và buồng - thượng chéo tại các mỏ than hầm lò thuộc Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam*.
- [5] Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam (2017), *Hướng dẫn áp dụng công nghệ khai thác lò dọc vỉa phân tầng tại các mỏ than hầm lò thuộc Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam*.
- [6] Viện Khoa học Công nghệ Mỏ - Vinacomin (2009), *Đánh giá hiệu quả và đề xuất hướng phát triển áp dụng công nghệ cơ giới hóa vỉa dốc mỏng bằng dàn chống tự hành 2ANSH tại các mỏ hầm lò vùng Quảng Ninh*.
- [7] Viện Khoa học Công nghệ Mỏ - Vinacomin (2017), *Báo cáo đánh giá kết quả áp dụng công nghệ khai thác lò chợ xiên chéo, chống giữ bằng giàn mềm ZRY tại các mỏ than hầm lò thuộc Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam*.

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 11 - November 2017

Nâng cao hiệu quả khai phá tập hữu ích cao bằng giải pháp chiếu ngược P-set.

Võ Đình Bảy, Nguyễn Tấn Phúc

Đề xuất mô hình khuyến nghị cộng tác mới cho mạng đồng tác giả dựa trên chỉ số cộng tác và tương quan.

Phạm Minh Chuẩn, Lê Hoàng Sơn, Trần Đình Khang, Lê Thanh Hương

Nghiên cứu tổng hợp Ni-Doped MIL-53(Fe) và khả năng hấp phụ Rhodamine B trong môi trường nước.

Bạch Long Giang, Nguyễn Hữu Vinh, Nguyễn Duy Trinh

Khảo sát sự có mặt các hợp chất Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) trong cá tại một số hồ thuộc khu vực Hà Nội.

Phan Đình Quang, Phùng Thị Vĩ, Trần Thị Mai, Nguyễn Thúy Ngọc, Trương Thị Kim, Đặng Lê Hoài Bảo, Phạm Hùng Việt, Lê Hữu Tuyền

Mô hình vận tốc sóng địa chấn (Vp, Vs, Vp/Vs) khu vực bậc thang thủy điện sông Đà.

Cao Đình Trọng, Thái Anh Tuấn, Đinh Quốc Văn, Cao Đình Triều, Lê Văn Dũng, Nguyễn Đắc Cường

Xác định tần suất kiểu gen đồng hợp và dị hợp của kiểu hình xoáy lưng trên chó xoáy Phú Quốc (*Canis familiaris*) tại Việt Nam bằng kỹ thuật real-time PCR.

Quan Quốc Đăng, Trần Hoàng Dũng, Chung Anh Dũng, Phạm Công Hoạt

Nghiên cứu phương pháp hòa tách khuấy trộn để xử lý quặng urani vùng Pà Lừa - Pà Rông, so sánh với phương pháp hòa tách đông.

Trần Thế Định, Thân Văn Liên, Phạm Minh Tuấn, Lê Quang Thái, Vũ Khắc Tuấn, Phạm Thị Thủy Ngân, Nguyễn Hồng Hà, Lê Thị Hồng Hà, Trương Thị Ái, Nguyễn Quốc Hoàn, Hà Đình Khải

Ảnh hưởng của nồng độ Poly(D,L-lactide) và các thông số gia công lên hình thái vi hạt electrospray.

Nguyễn Vũ Việt Linh, Tiêu Từ Doanh, Nguyễn Thị Thanh Hiền, Phạm Minh Cảnh, Huỳnh Đại Phú

Thiết bị SBR cải tiến hiệu năng cao trong xử lý đồng thời các chất hữu cơ và nitơ trong nước thải chế biến cao su sau xử lý kỵ khí.

Dương Văn Nam, Phan Đỗ Hùng, Nguyễn Hoài Châu, Đinh Văn Viện

Đánh giá khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm của hóa chất keo tụ PGa21Ca và phèn nhôm.

Lê Thị Xuân Thủy, Lê Thị Sương, Lâm Hưng Thắng, Lương Trần Bích Thảo, Kazuyuki Oshita

Nghiên cứu xây dựng điều kiện áp dụng các loại hình công nghệ khai thác vỉa than dày trung bình và dốc đứng.

Đào Trọng Cường, Đỗ Mạnh Phong, Đặng Vũ Chí, Nguyễn Quế Thanh

1 Efficient solution for mining High Utility Itemsets by reverse projection P-set.

Dinh Bay Vo, Tan Phuc Nguyen

9 A approach for a new collaboration recommendation in co-authorship networks based on Global Cooperation and Global Correlation.

Minh Chuan Pham, Hoang Son Le, Dinh Khang Tran, Thanh Huong Le

15 Synthesis of Ni-Doped MIL-53(Fe) and its adsorption capacity of Rhodamine B in aqueous solution.

Long Giang Bach, Huu Vinh Nguyen, Duy Trinh Nguyen

19 Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in several fish species collected from some lakes in Hanoi area.

Dinh Quang Phan, Thi Vi Phung, Thi Mai Tran, Thuy Ngoc Nguyen, Thi Kim Truong, Le Hoai Bao Dang, Hung Viet Pham, Huu Tuyen Le

24 Seismic wave velocity models (Vp, Vs, and Vp/Vs) in the area of Da River ladder of hydroelectric dams.

Dinh Trong Cao, Anh Tuan Thai, Quoc Van Dinh, Dinh Trieu Cao, Van Dung Le, Dac Cuong Nguyen

32 The method to identify the genetic frequency of ridgeback mutation on Phu Quoc ridgeback dog (*Canis familiaris*) in Vietnam.

Quoc Dang Quan, Hoang Dung Tran, Anh Dung Chung, Cong Hoat Pham

38 A research on processing PaLua - PaRong uranium ore by agitation leaching method, compared with heap leaching method.

The Dinh Tran, Van Lien Than, Minh Tuan Pham, Quang Thai Le, Khac Tuan Vu, Thi Thuy Ngan Pham, Hong Ha Nguyen, Thi Hong Ha Le, Thi Ai Truong, Quoc Hoan Nguyen, Dinh Khai Ha

43 Influence of Poly(D,L-lactide) and processing parameters on morphology of electrosprayed microparticles.

Vu Viet Linh Nguyen, Tu Doanh Tieu, Thi Thanh Hien Nguyen, Minh Canh Pham, Dai Phu Huynh

48 High-performance modified SBR for simultaneous removal of organic and nitrogen matters from rubber latex processing wastewater.

Van Nam Duong, Do Hung Phan, Hoai Chau Nguyen, Van Vien Dinh

54 Evaluating the possibility of the dyeing wastewater treatment using the coagulating material PGa21Ca and aluminium sulfate.

Thi Xuan Thuy Le, Thi Suong Le, Hung Thang Lam, Tran Bich Thao Luong, Kazuyuki Oshita

60 The study into the construction of applied conditions of methods for exploiting fairly thick and steeply inclined coalbeds.

Trong Cuong Dao, Manh Phong Do, Vu Chi Dang, Que Thanh Nguyen