

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN HOÁ HỌC

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà nội

BÁO CÁO TỔNG KẾT KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

DỰ ÁN

SẢN XUẤT THỬ NGHIỆM ZEOLIT A DẠNG BỘT VÀ HẠT DÙNG CHO XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG

Mã số: DAĐL-2003/10

Cơ quan chủ trì:

VIỆN HOÁ HỌC

Chủ nhiệm dự án:

GS. NGUYỄN HỮU PHÚ

Phòng Hoá lý - Bề mặt, Viện Hoá học

Viện KH&CN Việt Nam

HÀ NỘI - 5/2005

DANH SÁCH NHỮNG NGƯỜI THỰC HIỆN DỰ ÁN

Chủ nhiệm dự án:

- | | | |
|---|--------------------|-----------------------------|
| 1 | GS. Nguyễn Hữu Phú | Viện Hoá học, Viện KH&CN VN |
|---|--------------------|-----------------------------|

Những người thực hiện:

- | | | |
|----|-----------------------|-----------------------------|
| 2 | TS. Vũ Anh Tuấn | Viện Hoá học, Viện KH&CN VN |
| 3 | TS. Nguyễn Văn Hoà | nt |
| 4 | TS. Đặng Tuyết Phương | nt |
| 5 | TS. Lê Thị Hoài Nam | nt |
| 6 | TS. Trần Kim Hoa | nt |
| 7 | ThS. Đỗ Xuân Đồng | nt |
| 8 | KS. Trần Quang Vinh | nt |
| 9 | KS. Trương Dực Đức | nt |
| 10 | KS. Đỗ Mạnh Hùng | nt |
| 11 | KS. Hoàng Yến | nt |
| 12 | KS. Đinh Cao Thắng | nt |
| 13 | KS. Ngô Phương Hồng | nt |
| 14 | KS. Lê Kim Lan | nt |
| 15 | KS. Nguyễn Thuý Nga | nt |
| 16 | KS. Phạm Trọng Nghiệp | nt |
| 17 | KS. Nguyễn Tuấn Anh | nt |

NỘI DUNG

<i>Phần I. Các thông tin chung về Dự án.....</i>	3
1.1. Các thông tin chính.....	3
1.2. Mục tiêu, nội dung và phương án triển khai Dự án.....	4
<i>Phần II. Báo cáo kết quả thực hiện Dự án.....</i>	5
2.1. Giới thiệu chung.....	5
2.2. Các kết quả đạt được và thảo luận.....	7
2.3. Công nghệ (quy trình và thiết bị) chế tạo zeolit A dạng bột...	12
2.4. Chế tạo hạt zeolit.....	17
2.5. Một số kết quả về xây dựng các phương pháp đặc trưng vật liệu	21
<i>Phần III. Các kết quả chính, khả năng ứng dụng sản phẩm và một số kết quả khác của Dự án.....</i>	24
3.1. Các kết quả chính của Dự án.....	24
3.2. Các lĩnh vực đã ứng dụng thử nghiệm zeolit NaA.....	25
3.3. Các kết quả khác của Dự án.....	26
3.4. Kinh phí thực hiện Dự án.....	26
<i>Phần IV. Kết luận và kiến nghị.....</i>	27
<i>Phần phụ lục.....</i>	
Phụ lục 1. Lựa chọn nguyên liệu thích hợp cho quá trình chế tạo zeolit A	

- Phụ lục 2. Xác định điều kiện tối ưu để rút ngắn thời gian kết tinh và tăng độ tinh thể.*
- Phụ lục 3. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến sự thay đổi kết tinh tinh thể zeolit A.*
- Phụ lục 4. Ảnh hưởng của các phụ gia trong hệ gel tổng hợp đến độ tinh thể của zeolit A.*
- Phụ lục 5. Nghiên cứu tối ưu hoá quá trình lọc rửa zeolit A.*
- Phụ lục 6. Hoàn thiện quy trình công nghệ nung bột zeolit A.*
- Phụ lục 7. Nghiên cứu quy trình xác định dung lượng và tốc độ hấp phụ H_2O của zeolit .*
- Phụ lục 8. Một thập niên khắc phục nấm mốc và hội chứng giấm ở Viện Phim Việt Nam.*
- Phụ lục 9. Bảng thống kê số lượng sản phẩm khoa học và công nghệ cụ thể được sử dụng.*
- Phụ lục 10. Hệ thiết bị tạo viên.*
- Phụ lục 11. Danh sách công trình.*

TÓM TẮT NỘI DUNG CÔNG TRÌNH

Zeolit A là vật liệu aluminosilicat tinh thể có công thức hoá học tổng quát là:



Vật liệu này chứa bên trong nó một hệ mao quản đồng nhất (đường kính mao quản $\sim 4\text{\AA}$) và các hốc lớn ($\sim 11.4\text{\AA}$). Bề mặt của zeolit A tích điện âm được bù trừ bởi các cation Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , v.v... Do đó, zeolit A là vật liệu hấp phụ rất ưa nước (phân cực mạnh) và có khả năng trao đổi cation rất tốt. Từ lâu (~ 1960 đến nay) zeolit A được ứng dụng rất rộng rãi trong công nghiệp và đời sống như là chất hấp phụ ẩm và là chất trao đổi ion dạng polyme vô cơ, 80% lượng zeolit được sử dụng trong công nghiệp hoá học và dịch vụ xã hội là zeolit A.

Trong công trình này, chúng tôi đã cố gắng thiết lập một quy trình điều chế zeolit A thích hợp nhất, phù hợp với trình độ công nghệ và kinh tế của Việt nam. Các thiết bị cũng được chế tạo tương ứng với điều kiện làm việc thủ công và bán tự động.

Các sản phẩm nhận được (dạng bột và dạng hạt) đều đáp ứng chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật (KT - KT): độ tinh thể 90 -100% (theo IR và XRD) tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ và độ hấp phụ ẩm (ở $P_{\text{nước}} = 4\text{ mmHg}$) là 25% (dạng bột), và 19 - 20% (dạng hạt). Các zeolit dạng hạt được sản xuất dưới nhiều dạng kích thước khác nhau, hình dạng khác nhau, nhằm đáp ứng nhu cầu đa dạng của thị trường.

Điểm mới của dự án là:

- Sử dụng nguyên liệu trong nước.
- Quy trình chế tạo zeolit dạng bột có thời gian kết tinh ngắn hơn so với các tài liệu công bố trong và ngoài nước (3 - 8^h so với > 20^h).
- Quy trình chế tạo zeolit dạng hạt đặc thù (vì đây là bí quyết công nghệ không ai công bố).
- Thiết lập một số phương pháp đặc trưng độ hấp phụ H_2O , tương đối phù hợp với điều kiện Việt Nam: thao tác tương đối đơn giản, nhanh và độ chính xác tin cậy.

PHẦN I. CÁC THÔNG TIN CHUNG VỀ DỰ ÁN

I. Các thông tin chính.

1. Tên dự án: Sản xuất thử nghiệm zeolit A dạng bột và hạt dùng cho xử lý môi trường.

2. Thuộc dự án: Sản xuất thử nghiệm độc lập cấp nhà nước.

3. Mã số: DA ĐL - 2003/10.

4. Thời gian thực hiện: 24 tháng, từ 3/2003 - 3/2005.

5. Kinh phí thực hiện dự kiến: 5 000 triệu đồng.

Trong đó, từ ngân sách sự nghiệp khoa học: 1 500 triệu đồng.

6. Thu hồi:

Kinh phí thu hồi: 1039,5 triệu đồng (70% giá trị hợp đồng -1485 triệu)

Thời gian thu hồi: Đợt 1: 3/2006, Đợt 2: 3/2007.

7. Tổ chức đăng ký chủ trì thực hiện dự án:

Phòng Hoá lý - Bề mặt, Viện Hoá học, Viện KH&CN VN

Địa chỉ: 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà nội

Điện thoại: 04 -8361145

8. Cá nhân đăng ký chủ nhiệm dự án: Nguyễn Hữu Phú

Học vị: TS

Chức vụ: Trưởng phòng nghiên cứu

Địa chỉ: 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà nội

Điện thoại: 04- 8361145

9. Cơ quan phối hợp chính

1. Viện Phim Việt Nam, Ngọc Khánh, Hà nội

2. Trung tâm Công nghệ và Dịch vụ nguyên liệu Khoáng, Gia Lâm, Hà nội;

Fax: 8274580

3. Trung tâm khoa học và công nghệ Môi trường, Viện KH Bảo hộ lao động.

4. Công ty cổ phần khí công nghiệp Việt nam, Gia lâm, Hà nội.

II. Mục tiêu, nội dung và phương án triển khai dự án.

1. Mục tiêu:

Hoàn thiện quy trình công nghệ sản xuất zeolit A dạng bột trên cơ sở nguyên liệu Việt Nam với công suất vừa phải 10-15 tấn/năm.

Hoàn thiện quy trình sản xuất zeolit hạt có kích thước thích hợp về thành phần, hình dáng và độ bền cơ học, đáp ứng các yêu cầu sử dụng khác nhau.

2. Nội dung:

2.1. Hoàn thiện công nghệ sản xuất zeolit A dạng bột.

- Lựa chọn nguyên liệu thích hợp cho quá trình chế tạo zeolit A.
- Xác định điều kiện tối ưu để rút ngắn thời gian kết tinh và tăng độ tinh thể.
- Nghiên cứu điều kiện thuận lợi nhằm tăng kích thước tinh thể zeolit A.
- Ảnh hưởng của các phụ gia (hữu cơ, vô cơ) đến độ tinh thể.
- Nghiên cứu tối ưu hóa quá trình lọc rửa sản phẩm.
- Hoàn thiện quy trình & công nghệ sấy zeolit bột.
- Hoàn thiện quy trình & công nghệ nung zeolit bột.

2.2. Hoàn thiện quy trình công nghệ sản xuất zeolit A dạng hạt:

- Nghiên cứu các công nghệ tạo hạt phù hợp với mục đích sử dụng
- Lựa chọn thành phần hỗn hợp (zeolit, nước, chất phụ gia...) với mục đích đảm bảo chất lượng sản phẩm và tăng cường độ bền của hạt.
- Lựa chọn chất kết dính để tạo hạt theo hình dạng và kích thước thích hợp.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của chất kết dính đến các tính năng của zeolit (độ hấp phụ, khả năng trao đổi ion ...).
- Nghiên cứu chế độ nén, cắt sợi đùn ướt, vê viên...
- Hoàn thiện quy trình & công nghệ sấy zeolit dạng hạt.
- Hoàn thiện quy trình & công nghệ nung zeolit dạng hạt.

2.3. Thiết kế chế tạo một số thiết bị:

- Thiết bị chuẩn bị hỗn hợp nguyên liệu: NaOH, Na_2SiO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$...
- Thiết bị kết tinh : 80-100°C, 30 Kg zeolit khô/ mẻ.

- Thiết bị lọc rửa
- Tủ sấy 150 - 200°C, công suất 40 - 50kg zeolit/mẻ.
- Lò nung zeolit hạt: ~ 50 Kg/mẻ.

2.4. Tổ chức sản xuất thử (có danh sách kèm theo- phụ lục 9):

- ~ 25 tấn zeolit bột
- ~ 10 tấn zeolit hạt

2.5. Chỉ tiêu chất lượng sản phẩm: tương đương sản phẩm nhập ngoại cùng loại

Dạng bột: Độ tinh thể: 90 -100% (theo IR và XRD)

Độ hút ẩm: 20 - 25 % ở $P_{H_2O} = 4 \text{ mmHg}$

$$SiO_2/Al_2O_3 = 2$$

Dạng hạt: Kích thước hạt trụ: $d = 1 - 4 \text{ mm}$

Kích thước hạt tròn: $\phi = 0,5 - 3,5 \text{ mm}$.

Độ bền cơ học: $> 9 \text{ Kg/cm}^2$

Độ hấp phụ $H_2O \sim 20\%$ (ở $P_{H_2O} = 4 \text{ mmHg}$)

PHẦN II. BÁO CÁO KẾT QUẢ THỰC HIỆN DỰ ÁN

1. Giới thiệu chung

Zeolit A là vật liệu aluminosilicat tinh thể có cấu trúc mao quản được sử dụng đầu tiên trong công nghiệp hóa học vào cuối thập kỷ sáu mươi (60) của thế kỷ trước dùng để tách parafin mạch nhánh và mạch thẳng. Từ đó đến nay, mặc dù khoa học công nghệ về zeolit phát triển một cách nhanh chóng và đã tìm ra nhiều loại zeolit khác như Y, ZSM-5, ZSM-11, Mordenit,... Song, zeolit A vẫn chiếm vị trí hàng đầu về ứng dụng công nghiệp.

Các lĩnh vực ứng dụng chính của zeolit A là:

- Làm chất trao đổi ion: hiện nay zeolit A được ứng dụng chủ yếu làm chất phụ gia cho bột giặt, xử lý NH_4^+ trong nước, do đó, người ta dùng zeolit A làm chất xử lý nước muối tôm, nhằm giảm hàm lượng NH_4^+ dư thừa do thức ăn và các chất bẩn chứa nitơ tạo ra.

- Làm chất hút ẩm (làm khô): zeolit A có ái lực rất lớn với H_2O (hút ẩm), do đó được dùng làm chất làm khô rất tốt (tốt hơn silicagel, canxi clorua,...) vì nó có "lực" hút các phân tử H_2O rất lớn, ngay cả áp suất thấp 2-4mmHg H_2O , zeolit A vẫn có khả năng hấp phụ H_2O . Đặc biệt, tốc độ hấp phụ lớn, do đó zeolit được áp dụng trong công nghệ làm khô không khí để hoá lỏng.

Do bề mặt riêng lớn và dung lượng trao đổi ion lớn nên zeolit A được sử dụng rất nhiều và rất hiệu quả trong lĩnh vực xúc tác - hấp phụ.

Lần đầu tiên, zeolit được sản xuất ở quy mô công nghiệp vào những năm 1954 và 1960, trong đó zeolit A chiếm khoảng 80% tổng sản lượng. Ví dụ, năm 1998 lượng zeolit tổng hợp hàng năm của thế giới là 1,3 triệu tấn, nhưng trong đó đã có 1,1 triệu tấn là zeolit A. Tuy nhiên, hiện nay vẫn còn rất nhiều các công trình nghiên cứu và các bằng sáng chế liên quan đến quá trình tổng hợp và biến tính các zeolit này vẫn được công bố hàng năm nhằm hoàn thiện quy trình sản xuất và nâng cao chất lượng sản phẩm. Hiện nay trong 126 cấu trúc zeolit được biết, zeolit A là một trong số các zeolit được sử dụng ở quy mô công nghiệp

Ở Việt Nam, một số cơ sở nghiên cứu đã tiến hành tổng hợp zeolit A ở quy mô phòng thí nghiệm:

- Viện Hóa học Công nghiệp Hà Nội.
- Phân viện Khoa học Vật liệu TP Hồ Chí Minh.
- Khoa Hóa học, Trường ĐH Bách Khoa Hà Nội.
- Khoa Hóa học, Trường ĐH Bách Khoa TP Hồ Chí Minh.
- v. v....

Tại các cơ sở đó, zeolit A được tổng hợp từ nguồn hóa chất hoặc từ khoáng sét tự nhiên. Tuy nhiên, sản phẩm nhận được có độ tinh thể không cao, lẫn nhiều pha lạ (zeolit P, Sodalit, ...) hoặc thời gian kết tinh khá dài $> 24^h$ ở 80-100°C.

Phòng Hóa lý - Bề mặt, Viện Hóa học, Trung tâm KHTN&CNQG đã nghiên cứu một cách hệ thống nhiều năm, nhằm cải tiến quy trình (tăng độ kết tinh, rút ngắn thời gian kết tinh, chọn vật liệu thích hợp...) ở quy mô phòng thí

nghiệm và ở quy mô nhỏ 10-15 kg/mẻ (3 -5 tấn/năm) với độ tinh thể 100%, chất lượng tương đương với sản phẩm nhập ngoại cùng loại.

Xét về mặt quy trình tổng hợp thì không còn vấn đề gì nan giải đáng kể, song các vấn đề "mặt hàng" sản phẩm đang cần phải cải tiến, hoàn thiện, đặc biệt là về hình thức, mẫu mã, ổn định chất lượng sản phẩm và nâng cao năng lực thiết bị để đáp ứng yêu cầu của thị trường và mang lại hiệu quả kinh tế cao.

Ở nước ta, hàng năm phải nhập khoảng 30-40 ngàn tấn chất hấp phụ có chứa zeolit A để xử lý nước nuôi trồng thủy sản.

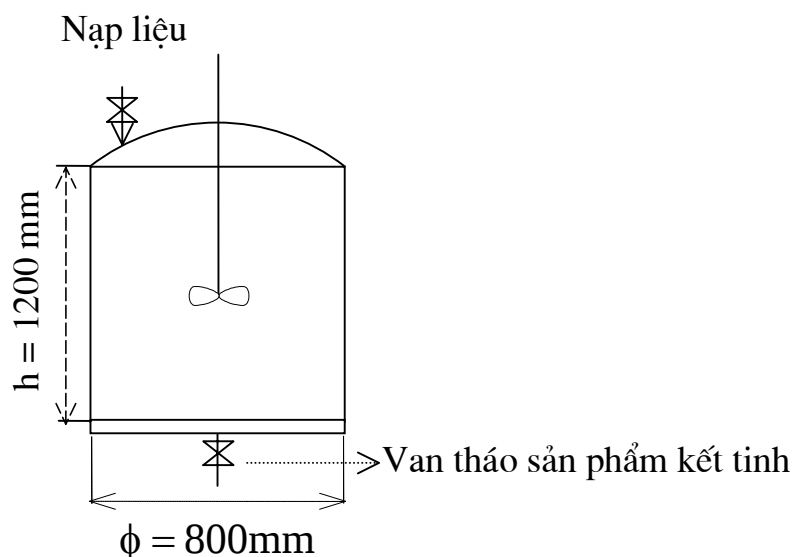
Căn cứ vào nhu cầu sử dụng zeolit A ở nước ta và dựa vào điều kiện cụ thể của cơ sở, trong khuôn khổ dự án này, chúng tôi chọn phương án sản xuất zeolit A bán thủ công với công nghệ tự xây dựng, đáp ứng được các yêu cầu là: chỉ cần đầu tư nhỏ mà vẫn đảm bảo chất lượng sản phẩm với giá hợp lý. Hơn nữa, đây là cơ sở ban đầu để đề xuất một dây chuyền sản xuất zeolit đầu tiên ở Việt Nam với quy mô bán công nghiệp.

Giá nhập ngoại hiện nay: ~ 6 USD/kg zeolit A (~ 95.000 đ). Tuy sản xuất ở quy mô nhỏ, giá thành sản xuất trong nước vẫn thấp hơn so với nhập ngoại. Nếu mở rộng sản xuất, tăng năng suất thiết bị, ổn định quy trình công nghệ thì giá thành sẽ có thể giảm nhiều hơn nữa.

2. Các kết quả đạt được và thảo luận

2.1. Chế tạo và lắp đặt thiết bị chính

a. Thùng kết tinh:



Hình 1. Thùng kết tinh zeolit

- Dung tích: 250 lít
- Vật liệu: thép không rỉ, chịu kiềm.
- Nhiệt độ làm việc: 90 - 100 °C.
- Chế độ nạp liệu gián đoạn: 10^h/mẻ.
- Công suất: 30 Kg zeolit khô/mẻ.

Đặc điểm thiết bị:

- Đây là thùng kết tinh hoàn toàn tự thiết kế theo yêu cầu công nghệ đơn giản nhất (đốt than, gia nhiệt bằng nước nóng, 90 - 100°C).
- Sản phẩm kết tinh đạt độ tinh thể ~ 100% (theo IR và XRD)

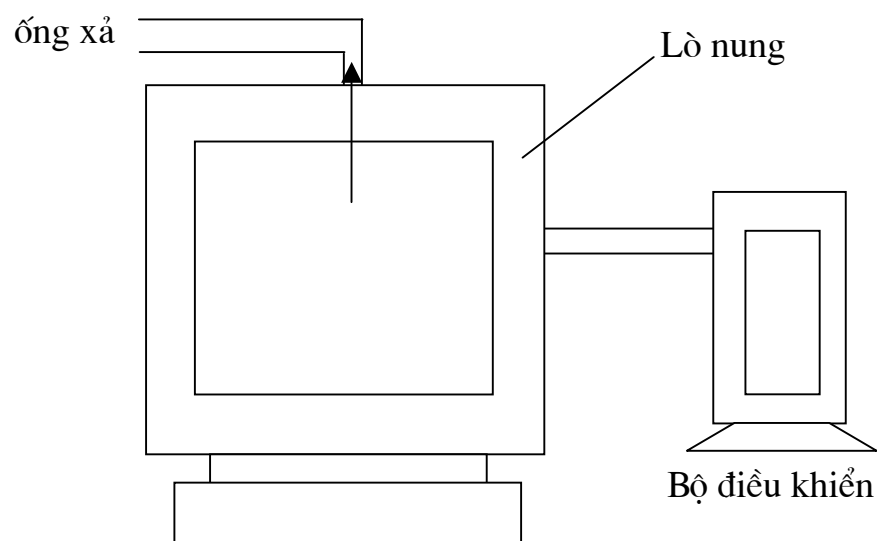
b. Tủ sấy 100 - 200°C.



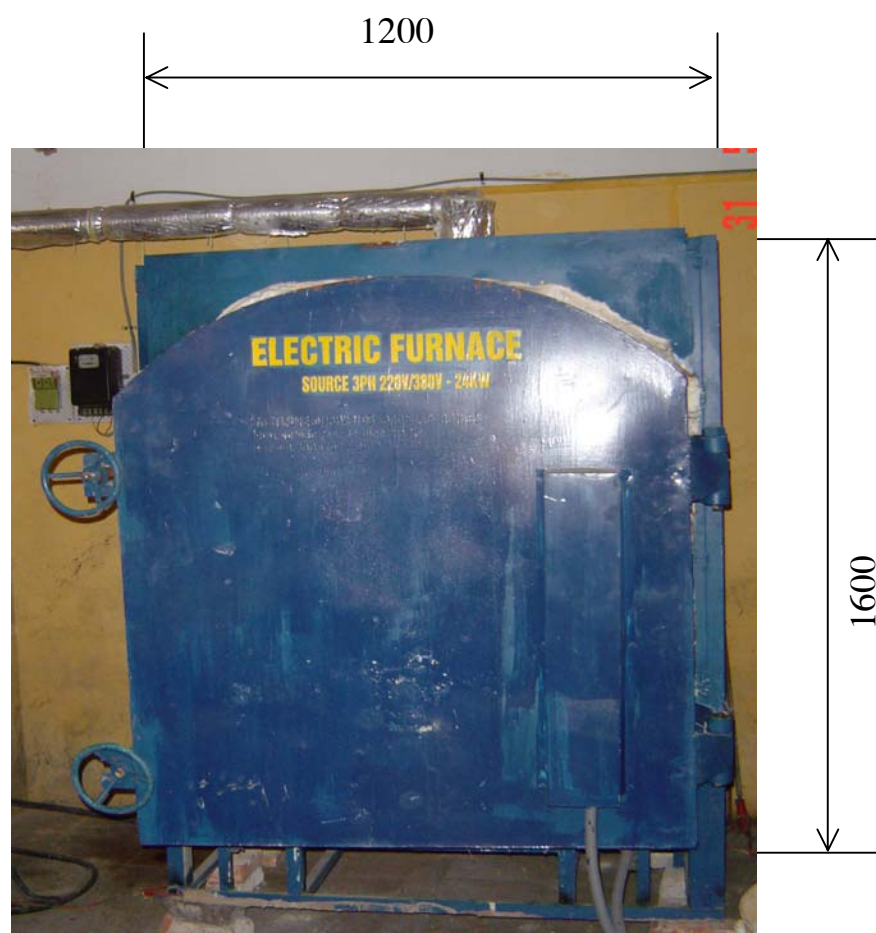
Hình 2. Tủ sấy zeolit

- Kích thước: 1500 x 1000 x 800
- Công suất: 40 Kg zeolit khô/mẻ
- Điều khiển nhiệt độ tự động: 100 - 200°C

c. Lò nung



Hình 3a. Mô hình lò nung zeolit

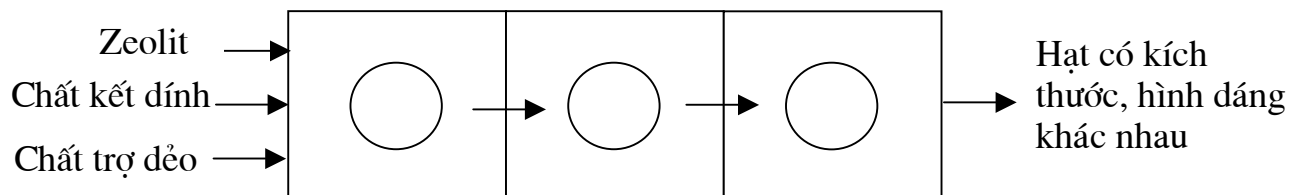


Hình 3b. Ảnh lò nung zeolit

- Kích thước: 1600x1400x1200
- Công suất: 40 Kg zeolit khô/m² (5^h)
- Điều khiển tự động

(Do Phòng Hoá lý - Bề mặt và Phòng Quang điện và Môi trường, Viện Vật lý và Điện tử, Viện KH&CN VN chế tạo, lắp đặt).

d. Hệ thiết bị tạo viên: Gồm 3 thiết bị chính (có hình vẽ kèm theo- phụ lục 10)



Hình 4. Sơ đồ nguyên tắc thiết bị tạo viên

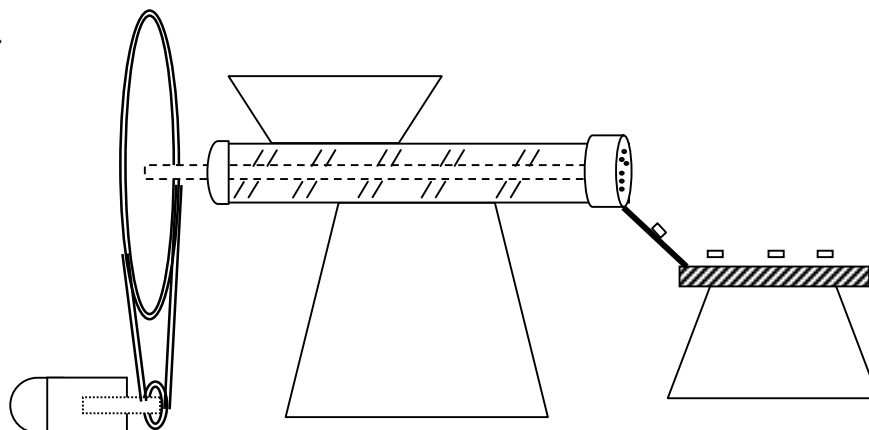
- Kích thước:
- Công suất: 50 Kg/m²
- Chế độ làm việc: bán tự động

Do phòng Hoá lý - Bề mặt và Xưởng cơ khí chính xác, Viện cơ học ứng dụng, Viện KH&CN Việt nam chế tạo và lắp đặt.



Hình 5. Các hạt zeolit A dạng viên tròn

e. Máy ép đùn trụ.



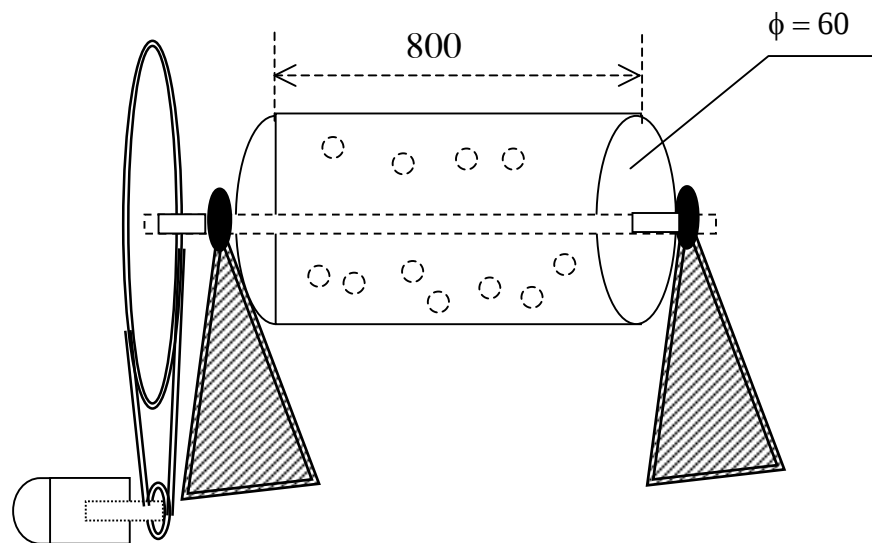
Hình 6. Máy ép đùn viên trụ

- Công suất: 50 Kg/h
- Kích thước: $\phi: 0,5 - 4\text{mm}$.



Hình 7. Các hạt zeolit dạng viên trụ

f. Máy nghiền bi



Hình 8. Máy nghiền bi

- Công suất: 15 Kg/h

g. Ngoài ra còn nhiều dụng cụ phụ trợ: chuẩn bị dung dịch đầu, rửa sản phẩm (máy ly tâm, thùng pha trộn, v.v...).

Nhận xét phân 1:

Để thực hiện các nội dung khoa học và công nghệ của dự án, chúng tôi đã:

- Xây dựng các thiết bị chủ yếu để sản xuất zeolit A dạng bột tinh thể và dạng hạt.

- Thiết bị kết tinh là kết quả của dự án (không có mẫu trong tài liệu tham khảo, ở Việt nam chưa cơ sở nào chế tạo thiết bị kết tinh như thế).
- Đây là cơ sở khoa học - công nghệ có khả năng chế tạo các hạt xúc tác hấp phụ dạng bột và dạng hạt ở quy mô vừa phải (tạ, tấn).

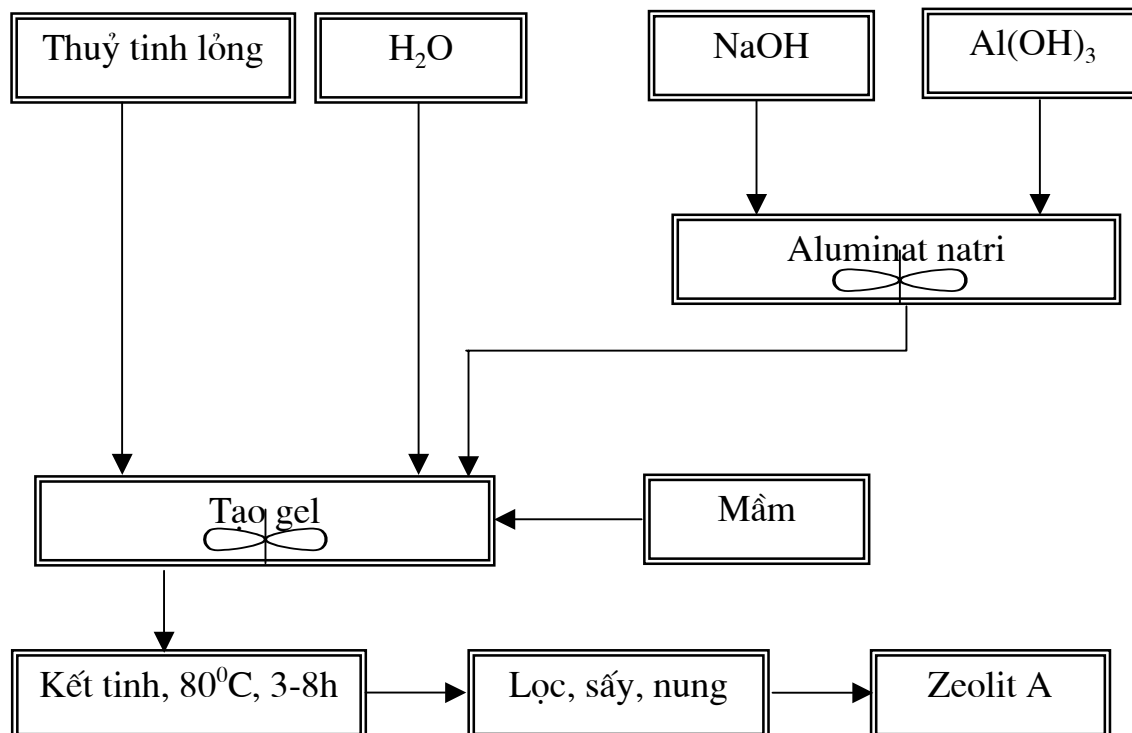
3. Công nghệ (quy trình và thiết bị) chế tạo zeolit A dạng bột

3.1 Quy trình

Để thiết lập một quy trình tổng hợp zeolit A có hiệu suất sản phẩm, độ tinh thể, cấu trúc tinh thể, và độ sạch pha tối ưu, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu các vấn đề sau đây:

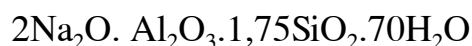
1. Lựa chọn nguyên liệu thích hợp để sản xuất zeolit NaA (zeolit A chứa ion bù trừ điện tích Na^+): Các nguyên liệu ban đầu: Cao lanh Phú thọ, Yên Bái, Hà giang và Huế, nguồn hoá chất (thuỷ tinh lỏng của Công ty Hoá chất Thái Hà (Việt nam), $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH (Công ty Hoá chất Việt nam)).
Nhận xét: để có zeolit A chất lượng tốt (hiệu suất cao, độ tinh thể ~100%) thì nên chế tạo từ nguồn hoá chất kỹ thuật (xem phụ lục 1).
2. Xác định điều kiện tối ưu để rút ngắn thời gian kết tinh và tăng độ tinh thể (xem ảnh hưởng của các chất tạo cấu trúc vô cơ, hữu cơ; ảnh hưởng của mầm tinh thể, ảnh hưởng của nhiệt độ), (xem phụ lục 2 và 4).
3. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng (hàm lượng nước trong gel, thời gian làm già, nhiệt độ và thời gian kết tinh) đến kích thước hạt tinh thể (xem phụ lục 3)
4. Nghiên cứu tối ưu hoá quá trình lọc rửa zeolit A (xem phụ lục 5)
5. Nghiên cứu quá trình nung (dehydrat hoá) zeolit bột NaA (xem phụ lục 6).

Từ các nghiên cứu trên dẫn đến một quy trình chế tạo zeolit Na A bột như sau



Hình 9. Sơ đồ tổng hợp zeolit Na A

Dung dịch thuỷ tinh lỏng (Na_2O 3,45%, SiO_2 10,59%) và dung dịch aluminat natri (Na_2O 13,14%, Al_2O_3 ,...) được pha trộn vào nhau (khuấy liên tục) theo một tỷ lệ cần thiết (tính theo thành phần mol) để tạo gel có thành phần



thêm khoảng 1% lượng mầm tinh thể zeolit A vào gel làm già gel trong 3 giờ, sau đó kết tinh ở nhiệt độ 80 - 100°C trong 3 - 8^h. Sau kết tinh, sản phẩm được lọc rửa đến pH = 9 - 10, sấy ở 120 °C và nung ở 400°C trong 3^h.

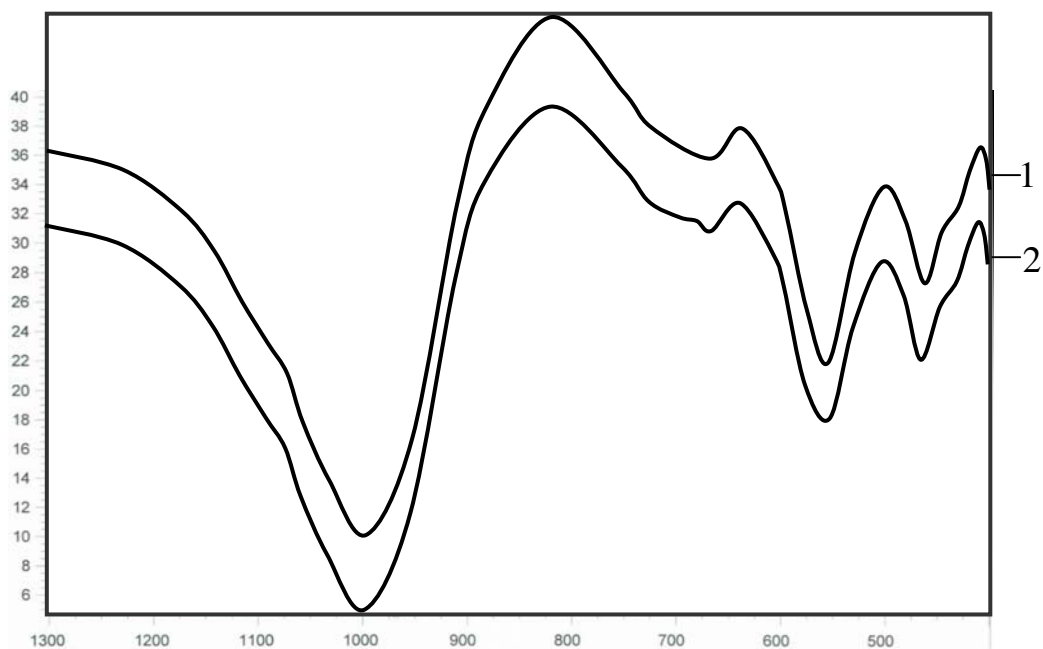
Đặc trưng mẫu zeolit Na A

Sau khi tổng hợp, mẫu zeolit được kiểm tra bằng các phương pháp IR, XRD, dung lượng hấp phụ ẩm, tốc độ hấp phụ ẩm.

Sau đây là kết quả đặc trưng mẫu đại diện*

* : Sau mỗi mẻ kết tinh, mẫu đều được kiểm tra IR

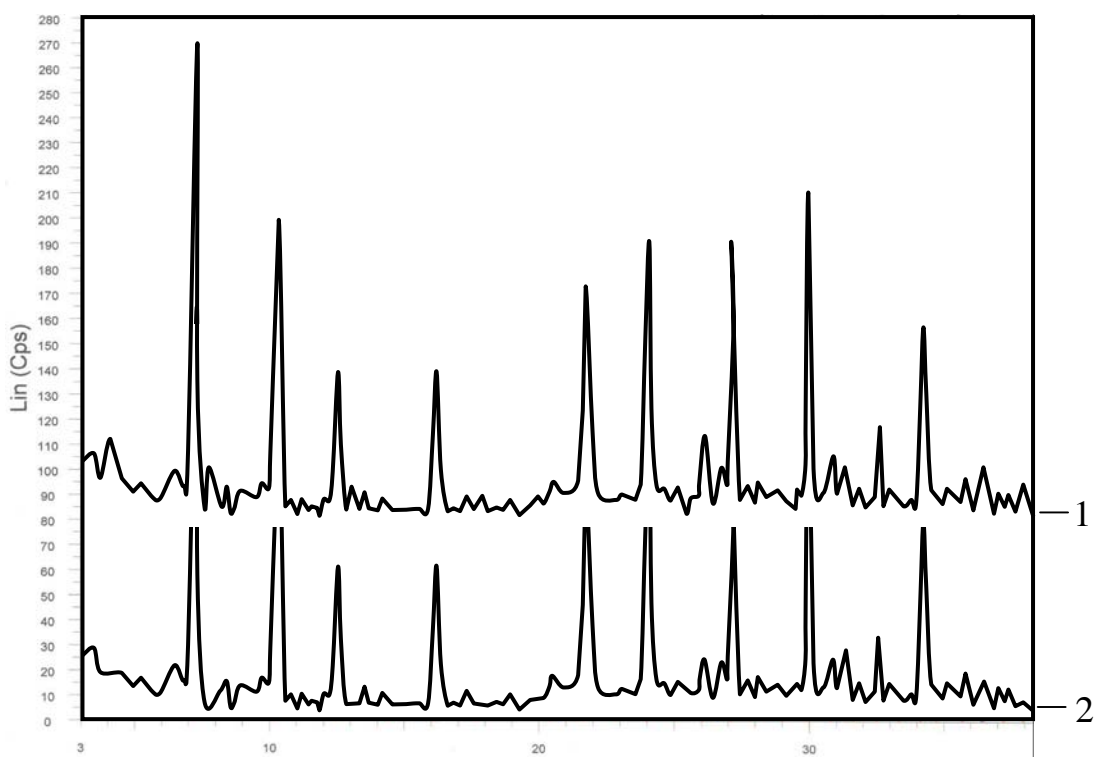
(i). Phổ IR



Hình 10. Phổ IR của zeolit A

1. Mẫu chuẩn (Pháp); 2. Mẫu sản xuất.

(ii). Phổ XRD

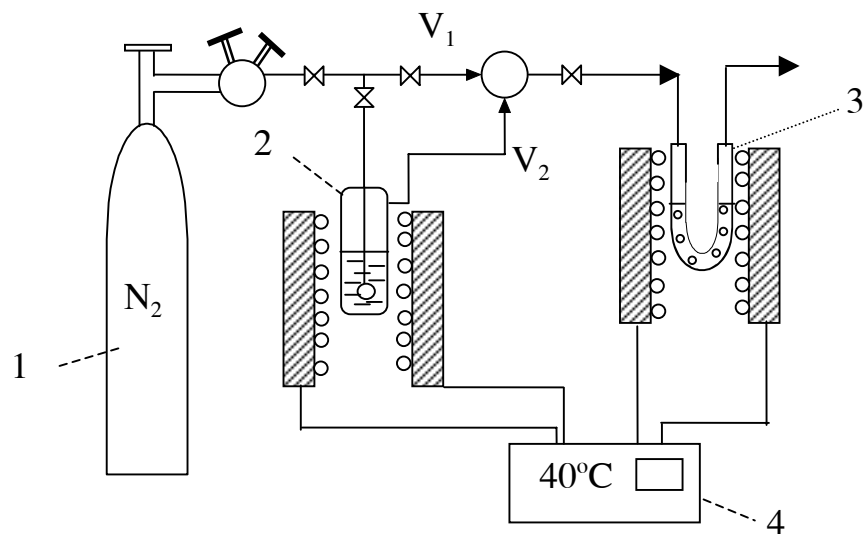


Hình 11. Phổ XRD của zeolit A

1. Mẫu chuẩn (Pháp); 2. Mẫu sản xuất

(iii). Dung lượng hấp phụ H_2O

Dung lượng hấp phụ H_2O (a%) được đo bằng thiết bị tự lắp đặt (Hình 12a,b)



Hình 12a. Sơ đồ đo dung lượng hấp phụ, a% H_2O

- | | |
|--------------------|-------------------------------------|
| 1. Bình N_2 | 3. Mẫu zeolit (đặt trong ống chữ U) |
| 2. Bình H_2O | 4. Điều khiển nhiệt độ |
| ⊗ : Van điều chỉnh | |

$$\frac{P}{P_0} = \frac{V_1}{V_1 + V_2 \left(1 - \frac{P_0}{P_a}\right)}$$

Trong đó: P : áp suất hơi nước ở nhiệt độ T.

P_0 : áp suất hơi bão hoà ở nhiệt độ T.

P_a : áp suất khí quyển.

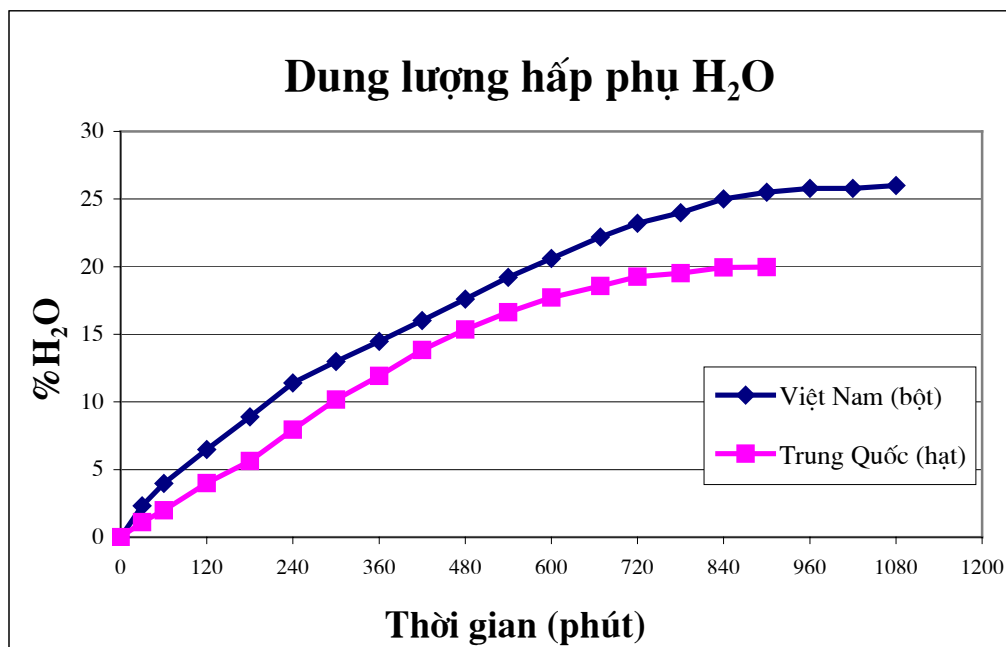
V_1 : lưu lượng N_2 không qua bình H_2O .

V_2 : lưu lượng N_2 qua bình H_2O ở nhiệt độ T.

Cách đo: sau thời gian nhất định, bình đựng mẫu (2g) được cân và suy ra được lượng nước bị hấp phụ.



Hình 12b. Ảnh dụng cụ đo dung lượng hấp phụ



Hình 13. Dung lượng hấp phụ H_2O

(Số liệu theo sổ nhật ký ngày 20 - 9 -2004)

Điều kiện đo: - áp suất hơi nước, $P_{H_2O} = 2 - 4 \text{ mmHg}$ ($P/P_0 = 0,036 - 0,072$)

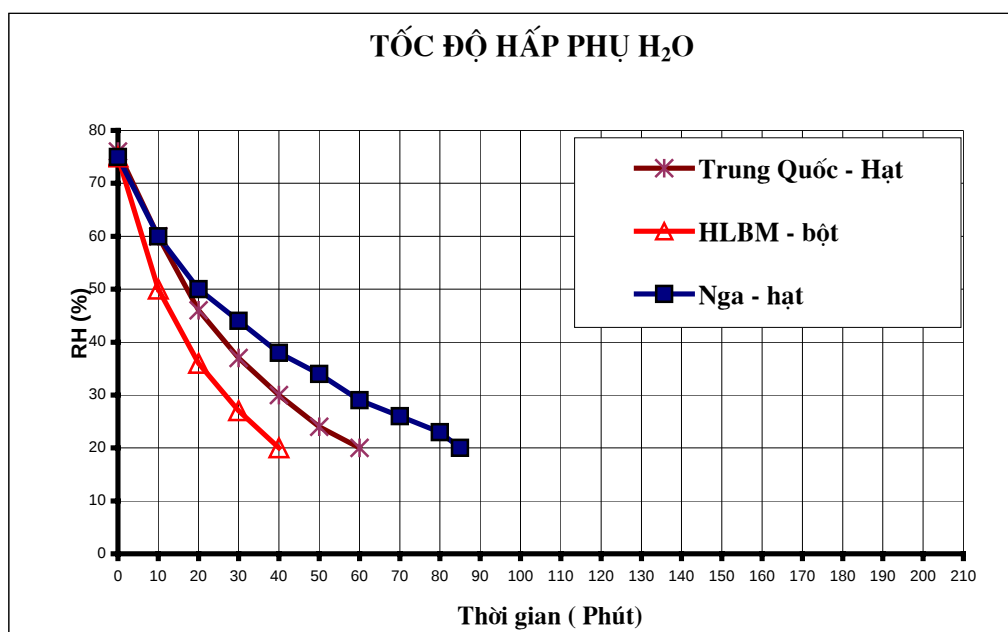
- nhiệt độ hấp phụ: 40°C

- lưu lượng: 9 l/h

(iv). *Tốc độ hấp phụ H_2O .*

Đây là phép đo so sánh tốc độ hấp phụ giữa các chất, lấy 5 - 10g chất hấp phụ, nung ở 400°C, 3h. Sau khi để nguội (trong bình cách ẩm), đo các giá trị độ ẩm từ ~ 70 % đến 20% (RH) theo thời gian.

Các mẫu có dung lượng hấp phụ tốt, độ tinh thể tốt, tốc độ hấp phụ nằm trong khoảng 40 - 90 phút/(70 - 20)%RH, 1,25 - 0,55 %RH/phút.



Hình 14. *Tốc độ hấp phụ H_2O (tương đối).*
(số liệu theo sổ nhật ký ngày 3-8-2004)

4. Chế tạo hạt zeolit

Zeolit A ở dạng bột không thể sử dụng trong nhiều quá trình công nghệ liên tục (làm khô dòng không khí ẩm, xử lý NH_4^+ trong dòng nước cấp, v.v...). Do đó, cần phải chế tạo zeolit dạng hạt để đáp ứng yêu cầu sử dụng của thị trường.

Hạt zeolit cần có kích thước và hình dáng thích hợp, cần có độ bền cơ học và độ hấp phụ (dung lượng và tốc độ) cần thiết.

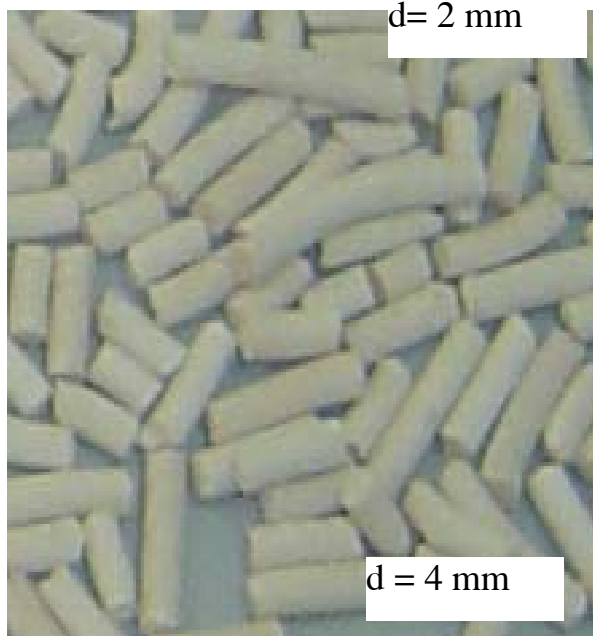
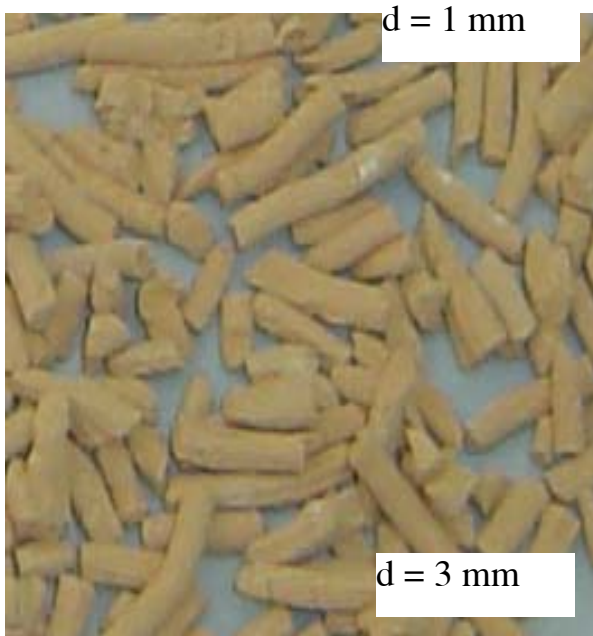
Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu các khoản mục sau đây để xác định quy trình tạo hạt zeolit

1. Lựa chọn chất kết dính: đất sét, oxyt nhôm, thủy tinh lỏng, v.v...

2. Lựa chọn tỉ phần thích hợp giữa chất kết dính và zeolit bột.
3. Lựa chọn chế độ tạo hạt: chọn máy, thủ tục pha trộn, tạo viên.
4. Chế độ sấy và nung hạt.

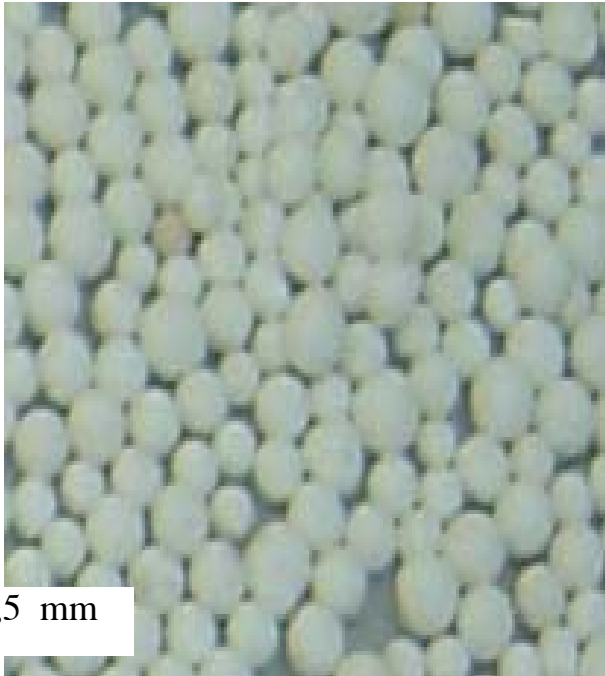
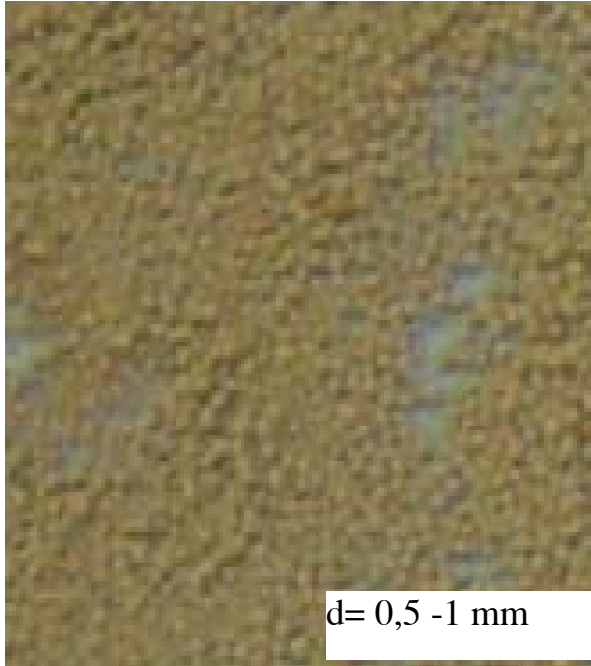
Từ các kết quả nghiên cứu trên chúng tôi đã đạt được các hạt zeolit:

- Hình trụ: $d = 1, 2, 3$ và 4 mm (Hình 15)



Hình 15. Zeolit A dạng hạt trụ

- Hạt tròn: $d = 0,5 - 1 \text{ mm}$
 $1,5 - 2 \text{ mm}$
 $3 - 3,5 \text{ mm}$ (Hình 16)



Hình 16. Zeolit A dạng hạt tròn

Các kết quả xác định độ hấp phụ của zeolit hạt A thành phẩm

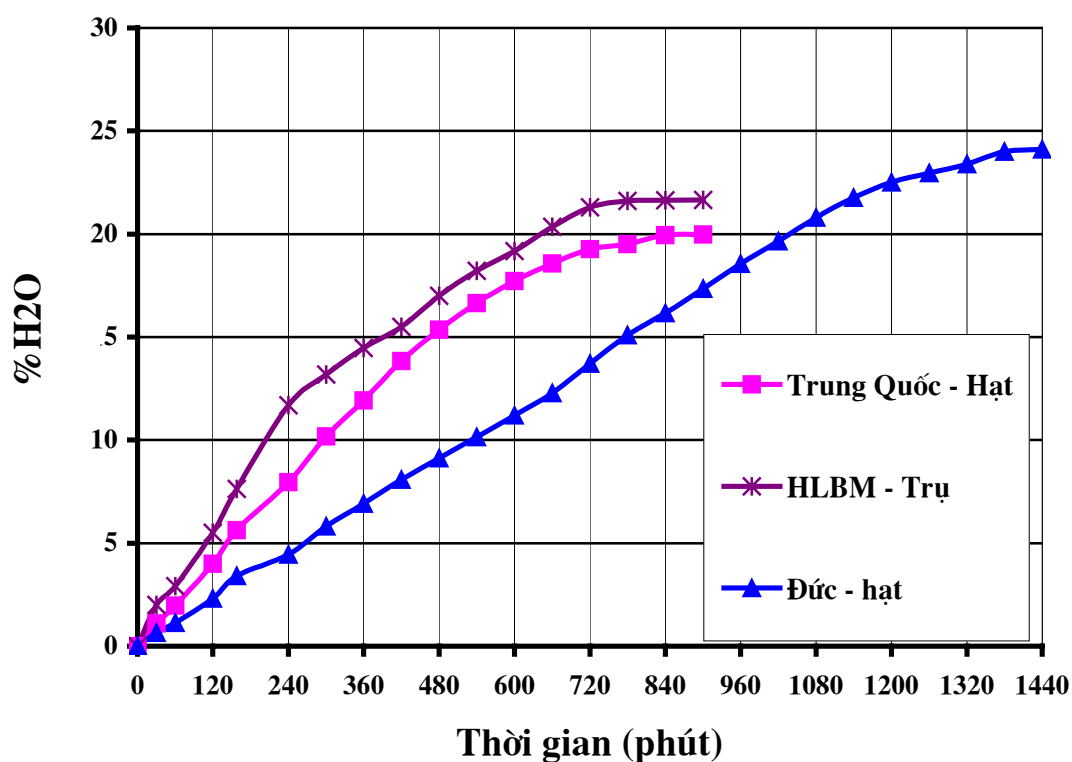
1. Đo dung lượng hấp phụ:

Hạt A(HLBM)

Điều kiện đo: $P_{H_2O} = 4 \text{ mmHg}$

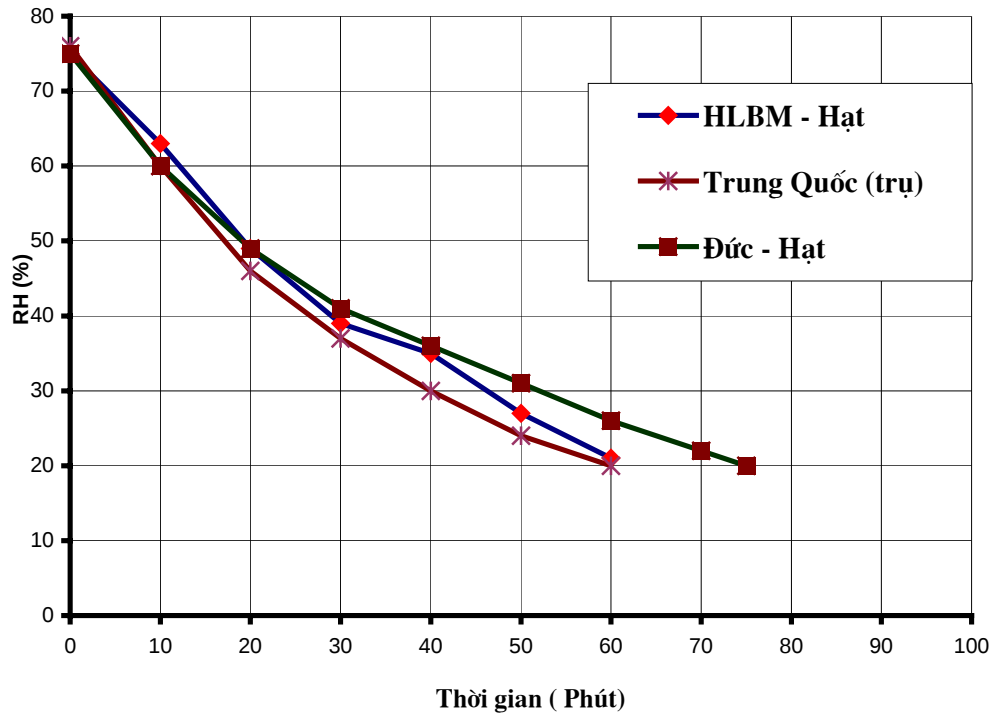
$T^\circ = 40^\circ \text{C}$

DUNG LƯỢNG HẤP PHỤ



Hình 17. Dung lượng hấp phụ H_2O của các hạt zeolit
(Số liệu theo sổ nhật ký ngày 23 - 7 - 2004)

TỐC ĐỘ HẤP PHỤ H_2O



Hình 18. Tốc độ hấp phụ của các hạt zeolit
(Số liệu theo sổ nhật ký ngày 30-8-2004)

Nhận xét phần 4:

Dự án đã chế tạo được các zeolit dạng hạt có độ bền cơ học, độ hấp phụ ẩm xấp xỉ một số zeolit hạt thương mại (Trung Quốc, Đức, Nga,...), đáp ứng mục tiêu đề ra của dự án.

5. Một số kết quả về xây dựng các phương pháp đặc trưng vật liệu

Trong dự án này, chúng tôi đã xây dựng một số phương pháp đo đặc các tính chất hấp phụ của vật liệu một cách thuận lợi và đạt độ chính xác cần thiết.

Ngoài các phương pháp IR, XRD, chúng tôi còn xây dựng các phương pháp:

5.1. Phương pháp đo dung lượng hấp phụ H_2O (Hình 12 a,b)

5.2. Phương pháp đo tốc độ hấp phụ (như đã trình bày ở điểm (iv) mục 3)

5.3. Phương pháp đo độ cứng cơ học của hạt (Hình 19)



Hình 19. Dụng cụ đo độ bền cơ học của hạt zeolit (KG/cm^2)

Nguyên tắc:

Hạt zeolit được đặt giữa khoang nén của cán ép thủy lực. Khi hạt vỡ, áp suất được biểu thị (dừng lại) ở đồng hồ đo.

Độ bền cơ học của hạt được tính:

$$F = \frac{P}{s} \quad [\text{KG}/\text{cm}^2]$$

Trong đó: F: độ bền (KG/cm^2).

P: lực (KG).

s: tiết diện của hạt (cm^2).

Bảng 1. Độ bền cơ học các hạt zeolit thương mại và của Dự án

Loại hạt	Hình dạng	Đường kính (mm)	Độ cứng (KG/cm ²)	Độ cứng trung bình (KG/cm ²)
Trung Quốc	Tròn	3	85 64 80 96	80
Trung Quốc	Trụ	2	85 96.8 103 109	98
Nga	Trụ	3	172 193 166 187	188
HLBM	Trụ	1	385 361 457 577	445
HLBM	Trụ	2	121 145 169 169	151
HLBM	Trụ	3	117 128 133 133	128
HLBM	Tròn	1	374 467.7 514 374	421

HLBM	Tròn	2	145 145.2 169 121	145
HLBM	Tròn	3	75 86 81 107	86

Các phương pháp này hầu như lần đầu tiên được áp dụng ở PTN để xác định các tính chất của zeolit.

Từ các kết quả trên có thể thấy rằng, các zeolit hạt của Dự án đều đạt và vượt các tính chất (độ bền cơ học, tốc độ và dung lượng hút ẩm) của các zeolit thương mại nhập ngoại (Trung Quốc, Nga...)

PHẦN III. CÁC KẾT QUẢ CHÍNH, KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG SẢN PHẨM VÀ MỘT SỐ KẾT QUẢ KHÁC CỦA DỰ ÁN.

3.1. Các kết quả chính của dự án

1. Đã nghiên cứu và đề xuất một quy trình tổng hợp zeolit A tối ưu: nguyên liệu sẵn có, điều kiện kết tinh không ngặt nghèo (thời gian kết tinh 3 - 8^h, nhiệt độ kết tinh 80 - 90°C, v.v...), tốn ít năng lượng. Sản phẩm zeolit có chất lượng ổn định: độ tinh thể 90 - 100% (theo IR và XRD), màu trắng, dạng bột mịn, có dung lượng trao đổi ion 3 - 3,5 mđlg/g, độ hấp phụ ẩm 20-25%.
2. Thiết kế chế tạo reactor kết tinh quy mô cỡ 30 Kg zeolit khô/mẻ, bằng vật liệu chịu kiềm, ổn nhiệt tốt, gia nhiệt dễ và ổn định.
3. Lắp đặt một hệ dây chuyền sản xuất (hệ thống chuẩn bị nguyên liệu, nạp liệu, reactor kết tinh, tủ sấy, lò nung, hệ thiết bị tạo hạt, v.v...) bảo đảm sản xuất ổn định ~ 30 - 50 Kg zeolit hạt/ngày.

Đó là một kết quả rất quan trọng, nó cho phép chuyển nhanh các ứng dụng khoa học - công nghệ trong PTN ra sản xuất thực tế.

4. Đã xác định quy trình và các "đơn pha chế" tạo hạt bảo đảm độ hấp phụ và độ bền cần thiết của các hạt zeolit với các kích thước và hình dáng khác nhau.
5. Lần đầu tiên ở Việt Nam, đã xây dựng các phương pháp xác định độ hấp phụ H_2O của zeolit ở áp suất tương đối của nước thấp ($P/P_0 = 0,1 - 0,2$), tốc độ hấp phụ, độ bền cơ học để xác định nhanh chất lượng sản phẩm.
6. Sản phẩm chính của Dự án là zeolit A dạng bột và dạng hạt đều đạt chất lượng như mục tiêu đã đề ra.

3.2. Các lĩnh vực đã ứng dụng thử nghiệm zeolit NaA

1. Phụ gia cho bột giặt

Để giảm độ cứng của H_2O , bột giặt thường phải trộn thêm tripolyphosphat natri ($Na_5P_3O_{10}$) để tạo ra $CaP_6O_{18}^{4-}$ hoặc $Ca_2P_6O_{18}^{-2}$, v.v... tan vào nước. Các ion phosphat gây ô nhiễm môi trường. Do đó cần thay thế $P_3O_{10}^{-5}$ bằng zeolit NaA. Hiện nay, ứng dụng này chưa phát triển ở Việt Nam, các sản phẩm zeolit A của Dự án đang được ứng dụng ở dạng thử nghiệm, chào hàng.

2. Chế tạo bột zeolit xử lý nước nuôi tôm.

Sản phẩm dự án đang được triển khai với Trung tâm nghiên cứu và ứng dụng Khoáng sét ở Gia lâm, ~50 tấn bột zeolit.

3. Chế tạo hộp xử lý NH_4^+ cho nước uống dân cư thành phố, với giá thành ~ 300đ/l (dịch vụ đang triển khai).

4. Sản xuất vật liệu làm khan sơ bộ cho các hệ khí công nghiệp: khí tua bin, khí trước tháp làm lạnh không khí, v.v...

(Các Hợp đồng thử nghiệm với nhà máy đạm Bắc Giang, sản xuất khí Yên Viên, đang thực hiện...)

5. Sản xuất vật liệu chế tạo cồn (C_2H_5OH) > 99,5%

Đây là một đầu ra rất lớn của Dự án với công nghệ chế tạo phụ gia xăng và xăng từ thực vật. (Hợp đồng với Công ty phụ gia và sản phẩm dầu mỏ Hà nội, sản xuất 1,5 tấn cồn 99,5%) và chào hàng cho nhiều đối tác ở TP Hồ Chí Minh nhiều tạ zeolit cho sản xuất thử nghiệm cồn tuyệt đối.

6. Bảo quản phim ảnh và tư liệu quý hiếm

Trong nhiều năm, zeolit NaA được sử dụng để bảo quản phim điện ảnh ở Viện Phim Việt Nam (tại Hà Nội và TP Hồ Chí Minh) với số lượng và chất lượng ổn định.

Các kết quả đó có thể triển khai rộng rãi cho nhiều cơ sở bảo quản phim ảnh và tư liệu quý hiếm ở Việt nam và một số nước khác.

Những kết quả được trình bày ở trên chỉ mới bước đầu, song có rất nhiều triển vọng. Dự án sẽ phát huy hiệu quả cao hơn trong thời gian sắp tới.

3.3. Các kết quả khác của Dự án

1. Đã đào tạo hàng năm các sinh viên tốt nghiệp (10 sinh viên/2năm) thực hiện đề tài liên quan: tổng hợp zeolit, các đặc trưng và tính chất xúc tác hấp phụ.
2. Đã công bố nhiều báo cáo, bài báo : 7 bài (có danh sách kèm theo - phụ lục 11).

3.4. Kinh phí thực hiện Dự án

Tổng kinh phí vay: 1500 triệu đồng

Kinh phí đã quyết toán: 1500 triệu đồng

Mục	KP đề nghị quyết toán (VNĐ)
109	46 569 898
110	1 635 000
111	8 462 455
113	34 053 000
114	517 610 000
117	4 502 500
119	656 339 450
134	37 887 697
145	193 000 000
Tổng	1 500 000 000

Hoàn trả kinh phí của Dự án: theo Hợp đồng với Bộ KH&CN, thì thời hạn trả kinh phí lần thứ nhất là 3/2006. Hiện nay, chúng tôi đang triển khai tích cực các hợp đồng bán sản phẩm để bảo đảm trả kinh phí đúng hạn.

PHẦN IV. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Nhờ sự quan tâm giúp đỡ về mọi mặt (tài chính, hành chính,...) của Bộ KH&CN Việt Nam, của Viện KH&CN Việt Nam, của Viện Hoá học, Viện KH&CN Việt Nam và của nhiều tập thể, đồng nghiệp ở các trường Đại học và các Viện nghiên cứu liên quan, chúng tôi đã hoàn thành tốt nhiệm vụ mà Dự án đã đề ra:

- Sản xuất zeolit NaA dạng bột và dạng hạt ở quy mô pilot (tạ, tấn) có chất lượng cao và ổn định, đáp ứng một số nhiệm vụ trong xử lý môi trường nước và khí.
- Các kết quả đạt được chỉ mới là bước đầu, song có thể nói, đã tạo ra một "bước nhảy" trong việc sản xuất và triển khai ứng dụng các vật liệu hấp phụ xúc tác dị thể (rắn) cho nhiều lĩnh vực công nghiệp và kinh tế của nước ta.

Tuy nhiên, qua Dự án này, chúng tôi thấy còn có các vấn đề cần phải quan tâm, giải quyết:

1. Để bán được sản phẩm thì cần có sự đầu tư đáng kể về "marketing" sản phẩm.
2. Để áp dụng cho các cơ sở sản xuất lớn, cần phải có một sự hỗ trợ của nhà nước về tài chính và chính sách....

Lời cảm ơn

Chủ nhiệm và các thành viên Dự án DADL - 2003/10 xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học Công nghệ Việt nam, Viện KH&CN Việt nam, Viện Hoá học Viện KH&CN Việt nam, các nhà khoa học - công nghệ, các cơ sở nghiên cứu và sản xuất thử nghiệm v.v... đã giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho chúng tôi thực hiện Dự án này.

Viện Hoá học

Chủ nhiệm Dự án

GS. NGUYỄN HỮU PHÚ

PHẦN PHỤ LỤC

DỰ ÁN

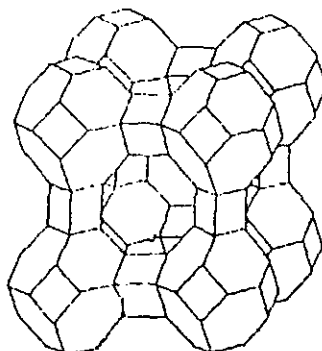
SẢN XUẤT THỬ NGHIỆM ZEOLIT A DẠNG BỘT VÀ HẠT
DÙNG CHO XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG

LỰA CHỌN NGUYÊN LIỆU THÍCH HỢP CHO QUÁ TRÌNH CHẾ TẠO ZEOLIT A

Zeolit là aluminosilicat có cấu trúc tinh thể, hệ mao quản đồng nhất. Zeolit A là loại có kích thước mao quản nhỏ (4,1 Å), được hình thành từ các đơn vị sơ cấp TO_4 , (tứ diện TO_4 , T = Si, Al) và các đơn vị thứ cấp là vòng kép 4 (double 4-ring, D4R) - Hình 1.

Zeolit A có thành phần hoá học như sau: $[\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]27\text{H}_2\text{O}]_8$

Zeolit A là zeolit giàu Al nhất, có tỷ lệ $\text{Si}/\text{Al} = 1$. Chính vì cấu trúc giàu Al, zeolit A không bền khi nung ở nhiệt độ cao. Zeolit A có nhiều ứng dụng trong công nghệ hoá chất, đặc biệt dùng làm chất hút ẩm, tách nước trong môi trường khí và lỏng (tách nước để tạo cồn tuyệt đối).



Hình 1: Cấu trúc zeolit A

Trên thế giới, zeolit A được sản xuất công nghiệp đi từ hai nguồn nguyên liệu chính là khoáng sét cao lanh (quặng giàu nhôm) và các hoá chất như: oxyt nhôm, NatriAluminat (NaAlO_2) và NaOH . Ở Việt nam chúng ta có khoáng sét cao lanh cũng như các hoá chất thông dụng như $\text{Al}(\text{OH})_3$ và NaOH , thuỷ tinh lỏng hoàn toàn có thể sản xuất. Chính vì vậy, chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng tổng hợp zeolit A từ những nguồn nguyên liệu sẵn có ở Việt nam như đã nói ở trên.

1. Nghiên cứu quá trình chế tạo zeolit A dựa trên nguyên liệu Cao lanh Việt Nam.

+ Đã khảo sát các loại Cao lanh khác nhau, có thành phần hoá học (như trong bảng dưới đây) để tổng hợp zeolit A.

Cao lanh (Theo địa điểm)	Thành phần (%)							
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2
Phú Thọ	50	34	-	-	1,5	-	0,9	-
Yên Bái	49	36	0,5	0,1	0,4	-	0,8	-
Hà Giang	46	33	-	0,2	0,3	0,1	0,4	-
Huế	55	30	-	0,1	0,2	0,1	0,2	-

Để tổng hợp zeolit A (có tỷ lệ Si/Al = 1) đòi hỏi quặng khoáng sét cao lanh phải có hàm lượng Al_2O_3 cao ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ thấp). Như đã trình bày trong bảng, mẫu sét cao lanh ở Yên Bái có hàm lượng Al_2O_3 cao nhất và có tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ thấp nhất, phù hợp cho việc tổng hợp zeolit A. Trong khi đó, các mẫu ở Phú Thọ, Hà Giang, đặc biệt là ở Huế có tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cao không thích hợp cho việc tổng hợp trực tiếp zeolit A. Nếu sử dụng nguồn cao lanh này để tổng hợp zeolit A cần phải bổ xung thêm Al_2O_3 .

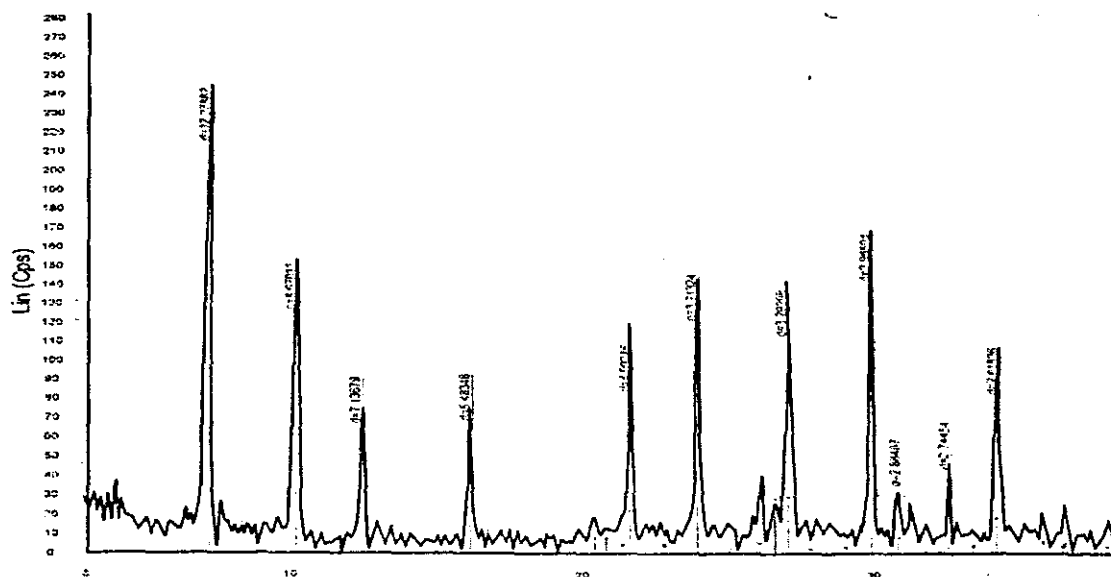
Hơn nữa, muốn tổng hợp được zeolit A người ta cần phải hoạt hoá cao lanh (dạng khai thác) bằng cách nung ở $500 - 600^\circ\text{C}$ để biến cao lanh thành dạng hoạt động (meta cao lanh) theo phản ứng dưới đây:

$500 - 600^\circ\text{C}$



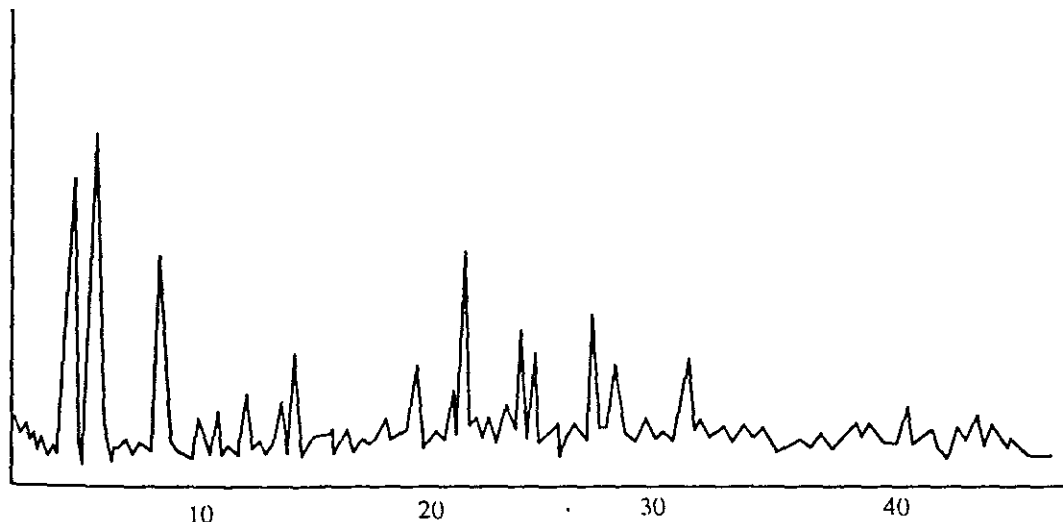
Thật vậy, rất nhiều nghiên cứu được công bố trên thế giới đã khẳng định rằng: nếu cao lanh không được nung thì ta chỉ thu được hydrosodanit mà không thu được zeolit A.

+ Trong 4 mẫu Cao lanh khảo sát, Mẫu cao lanh Yên Bái là tốt nhất, cho độ tinh thể đạt tương đối cao ($>90\%$) và tinh khiết (không chứa các cấu trúc zeolit khác như X hoặc P)



Hình 2. Phổ XRD của mẫu zeolit A được tổng hợp từ cao lanh Yên Bái

Đối với cao lanh Phú Thọ, do có hàm lượng Al_2O_3 thấp hơn ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cao hơn), zeolit tổng hợp được ngoài zeolit A còn lẫn cấu trúc zeolit X.



Hình 3. Phổ XRD của mẫu zeolit A được tổng hợp từ cao lanh Phú Thọ (có lẫn zeolit X)

Trong khi đó mẫu cao lanh Huế không thể dùng để tổng hợp zeolit A do có chứa hàm lượng Si quá cao và nhiều quartz.

Trên cơ sở nguồn cao lanh trong nước chúng tôi hoàn thiện quy trình tổng hợp zeolit A từ cao lanh Yên Bái:

- Điều kiện nung cao lanh: 2 giờ, 550°C
- Thành phần gel: Cao lanh/ $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}=800/550/4250$
- Điều kiện kết tinh: $80 - 90^\circ\text{C}$, 4 giờ.

2. Nghiên cứu quy trình chế tạo Zeolit A dựa trên nguyên liệu (hoá chất thông dụng, rẻ, dễ mua) ở Việt Nam.

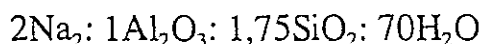
+ Các hoá chất dùng trong tổng hợp zeolit A từ nguồn hoá chất thông dụng, rẻ, dễ kiếm ở Việt Nam bao gồm:

- Thuỷ tinh lỏng (Thái Hà, Việt Nam)
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Công ty hoá chất Việt Nam)
- NaOH (Công ty hoá chất Việt Nam)

+ Chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của các nguồn hoá chất lượng sản phẩm (độ tinh thể và độ tinh khiết)

- Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng SiO_2 và NaOH trong thành phần thủy tinh lỏng (SiO_2 : 24 - 28%; NaOH 12 - 15%; H_2O : 57 - 64%)
- Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Al_2O_3 trong nguồn hydroxyt nhôm ($\text{Al}(\text{OH})_3$: hàm lượng Al_2O_3 thay đổi từ 50 - 63% $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Đã hoàn thiện quy trình chế tạo zeolit từ hoá chất thông dụng ở Việt Nam.

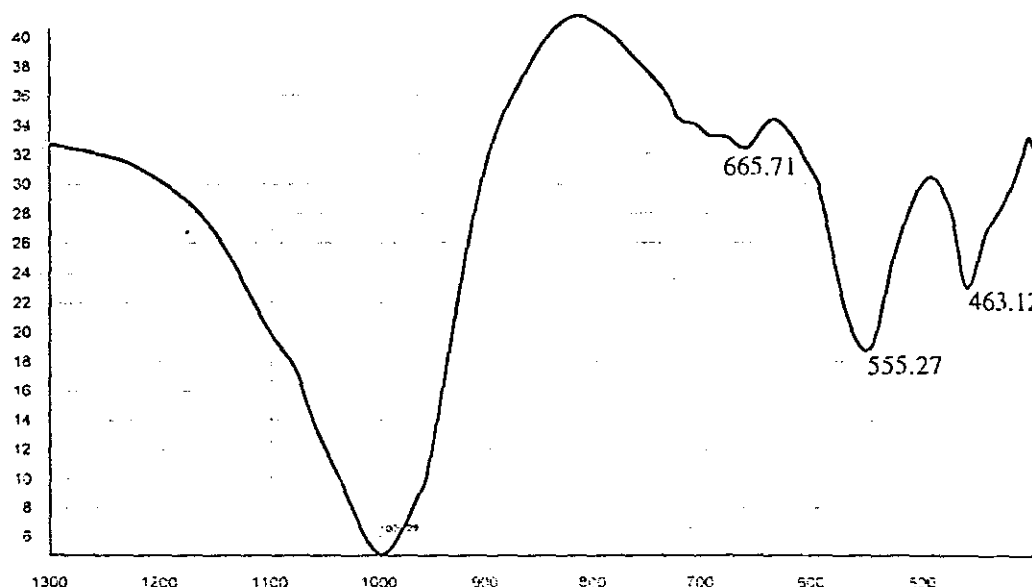
- Đã tìm được thành phần gel tối ưu (mol):



- Đã tìm được điều kiện kết tinh tối ưu: 80°C , 4 giờ, không cần làm già gel.

- Chất lượng sản phẩm theo quy trình từ nguồn hoá chất thông dụng được xác định bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (IR), nhiễu xạ Ronghen (XRD), ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM).

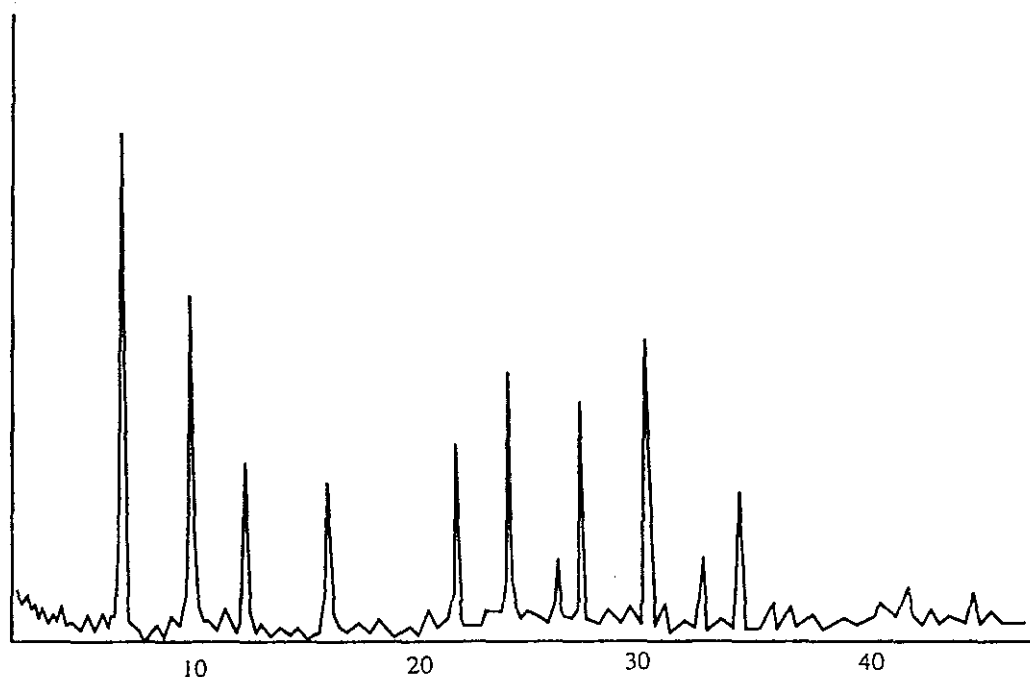
Phổ hồng ngoại của zeolit A được tổng hợp từ hoá chất thông dụng được đưa ra trên hình 4.



Hình 4: Phổ IR của mẫu zeolit A tổng hợp từ nguồn hoá chất thông dụng.

Phổ IR của zeolit A được tổng hợp giống phổ chuẩn của zeolit A được công bố trong các tài liệu. Đám phổ ở tần số $540 - 550\text{cm}^{-1}$ trong vùng dao động mạng là đặc trưng cho cấu trúc zeolit A (vòng kép 4-D4R) và độ tinh thể. Thật vậy, tỷ số giữa cường độ của pic ở $550-540\text{cm}^{-1}$ và 450cm^{-1} cao, chứng tỏ mẫu có độ tinh thể cao.

Phổ nhiễu xạ Ronghen cho phép xác định một cách định tính cấu trúc và độ tinh thể của zeolit. Hình 5 trình bày phổ XRD của mẫu zeolit A tổng hợp từ hoá chất thông dụng.

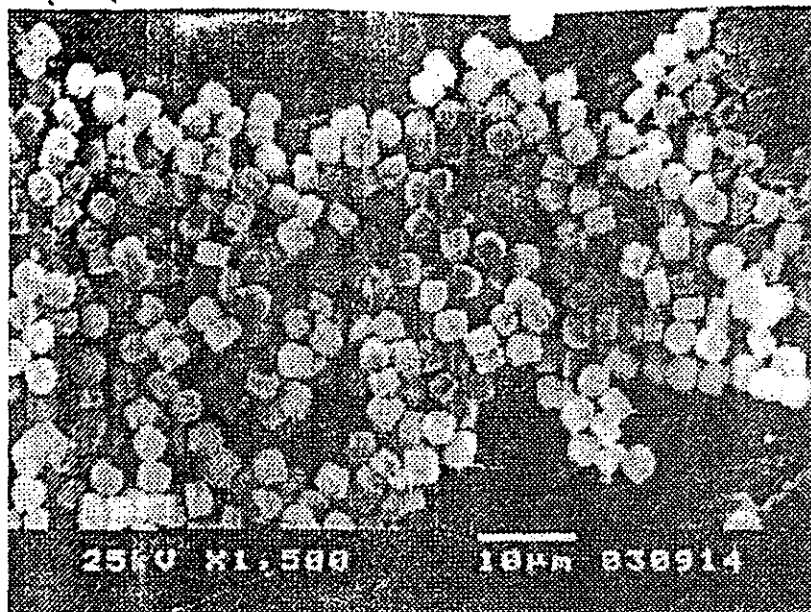


Hình 5. Phổ XRD của mẫu zeolit A tổng hợp từ hóa chất thông dụng

Các pic ở vị trí 2θ trong phổ của mẫu zeolit A tổng hợp giống các pic trong phổ XRD chuẩn được công bố chứng tỏ mẫu được tổng hợp có cấu trúc tinh khiết, không có pha lạ, lẫn cấu trúc. Cường độ cao của các pic ở vị trí 2θ , đường nền thẳng và thấp chứng tỏ mẫu được tổng hợp có độ tinh thể cao.

Ảnh kính hiển vi điện tử quét của mẫu được trình bày ở hình 6.

Từ hình 6 ta thấy, mẫu không chứa vô định hình, tinh thể zeolit có hình dạng lập phương (cubic) đặc trưng của tinh thể zeolit A. Tinh thể có kích thước 2 -3 μm



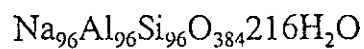
Hình 6: Ảnh SEM của mẫu zeolit A tổng hợp từ nguồn hoá chất thông dụng

- + Đã nghiên cứu thành công quy trình sản xuất zeolit A thử nghiệm ở quy mô Pilot đi từ nguồn hoá chất thông dụng
 - Công suất : 40 - 50 kg/ mẻ, có thể đạt 2-3 mẻ/ngày.
 - Chất lượng sản phẩm ổn định: 5 mẻ, kết quả đều lặp lại tốt
 - Chất lượng sản phẩm được xác định bằng phương pháp hồng ngoại (IR), nhiễu xạ Rơnghen (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho kết quả tương tự như ở quy mô phòng thí nghiệm.

XÁC ĐỊNH ĐIỀU KIỆN TỐI ƯU ĐỂ RÚT NGẮN THỜI GIAN KẾT TINH VÀ TĂNG ĐỘ TINH THỂ

I. Giới thiệu zeolit A.

Zeolit A là aluminosilicat tinh thể, ở dạng NaA có công thức hoá học:

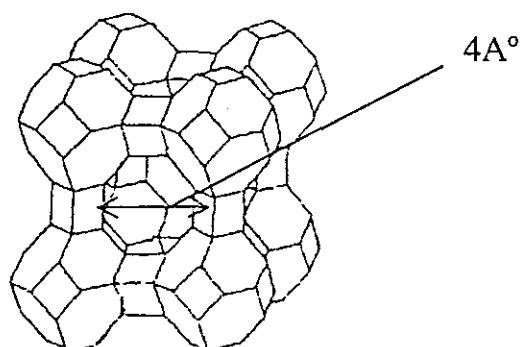


Một số số liệu về zeolit A

Khối lượng riêng:	1,99g/cc
Thể tích tế bào cơ sở:	1970 (Å) ³
Thông số tế bào đơn vị:	24,61 Å
Thể tích lỗ trống:	0,47cc/cc
Mật độ khung:	1,27g/cc

NaA có kích thước "cửa sổ" là 4Å, của KA là 3Å và của CaA là 2,5Å. Nhờ đặc tính này, người ta đã sử dụng zeolit A làm "rây phân tử" để tách các hỗn hợp khí chứa các phân tử có kích thước khác nhau, tách ẩm trong công nghệ hóa lỏng không khí, tách n-parafin và một số công dụng khác.

- Cấu trúc tinh thể của zeolit A được mô tả ở hình 1.



Hình 1. Cấu trúc hình học của zeolit A

II-Kết quả đề tài:

Quy trình tổng hợp zeolit A

Điều chế Zeolit A được tiến hành như sau:

Dung dịch natri aluminat (Na_2O 13,14% và Al_2O_3) được đưa vào dung dịch thuỷ tinh lỏng (Na_2O 3,45% và SiO_2 15,5%) theo tỉ lệ mol cần thiết đã hoà tan chất tạo mầm (hoặc không cho chất tạo mầm). Tiếp theo kết tinh hỗn hợp đồng thể này ở các nhiệt độ và thời gian khác nhau. Sản phẩm được lọc, rửa bằng nước cất đến pH=10-11, sấy khô ở nhiệt độ 120°C và sau đó nung ở 450-500°C trong 3 giờ.

CÁC PHƯƠNG PHÁP HOÁ LÝ DÙNG ĐỂ ĐẶC TRƯNG MẪU

Quy trình kết tinh zeolit A được nghiên cứu bằng các phương pháp hồng ngoại, Ronghen và kính hiển vi, điện tử.

a. Phương pháp Ronghen (XRD)

Các mẫu nghiên cứu được chụp trên máy phát nhiễu xạ Ronghen Siemens, ống phát tia Cu với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; điện áp 30KV; cường độ dòng ống phát 0,01A; góc quét 2θ thay đổi từ 3° - 55° ; tốc độ đếm 1 độ/phút.

Ở đây phương pháp Ronghen được dùng để xác định hàm lượng pha tinh thể và sự hình thành các pha khác trong quá trình kết tinh. Hàm lượng tinh thể của các mẫu nghiên cứu được xác định bằng so sánh tương đối giữa các mẫu này với mẫu của Đức (được coi là mẫu chuẩn 100% tinh thể) theo công thức sau:

$$\text{Độ tinh thể (\%)} = \frac{\text{Tổng các diện tích pik đặc trưng cho zeolit A của mẫu nghiên cứu}}{\text{Tổng các diện tích pik đặc trưng cho zeolit A của mẫu zeolit Đức}} \cdot 100\%$$

b. Phương pháp hồng ngoại (IR)

Các mẫu được chụp hồng ngoại trên máy FTIR 8101M SHIMADZU trong vùng 400 - 1300 cm^{-1} . Các mẫu ép viên với KBr theo tỉ lệ 1mg/150mg KBr dưới áp lực $8 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}$.

c. Phương pháp kính hiển vi điện tử (SEM)

Mẫu được ghi ảnh trên máy 5300 của hãng Jeol-Nhật.

1-ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CHẤT TẠO CẤU TRÚC VÔ CƠ VÀ HỮU CƠ.

a) Ảnh hưởng của chất tạo cấu trúc

Chất tạo cấu trúc đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành mạng lưới cấu trúc trong quá trình tổng hợp zeolit. Thực nghiệm tổng hợp cũng đã chứng tỏ vai trò quan trọng của templat và những ứng dụng rộng rãi của chúng.

Ảnh hưởng của chất tạo cấu trúc thể hiện ở ba yếu tố:

- Ảnh hưởng đến quá trình gel hoá và tạo nhân tinh thể. Các đơn vị TO_4 được sắp xếp thành những hình khối đặc biệt xung quanh templat và kết quả là tạo ra những hình thái định trước cho quá trình tạo nhân và phát triển của tinh thể.
- Làm giảm thế hoá học của mạng lưới aluminosilicat trong quá trình tổng hợp zeolit. Templat góp phần làm bền khung zeolit nhờ các tương tác mới (tương tác hidro, tương tác tĩnh điện...) và nó còn kiểm soát sự hình thành dạng đặc thù của zeolit.

* Mẫu zeolit của Đức (mẫu N11) đã được phân tích Ronghen, hồng ngoại, kính hiển vi điện tử. Các kết quả khẳng định không có pha lạ trong mẫu chuẩn này.

- Mở rộng khả năng tổng hợp zeolit có hàm lượng silic cao, đây là ảnh hưởng rất quan trọng trong quá trình tổng hợp zeolit, đặc biệt là zeolit có hàm lượng silic cao.

b) Ảnh hưởng của các chất tạo cấu trúc vô cơ và hữu cơ trong quá trình tổng hợp zeolit A.

-Zeolit A có dạng LTA. Dùng templat (TPA-Br, TEA-OH, TPA-OH) để tổng hợp zeolit dạng LTA có tỉ số silic trên nhôm tăng đến 6.

-Dùng muối vô cơ để tăng quá trình tạo nhân tinh thể, tăng tốc độ kết tinh. Thời gian kết tinh giảm từ 20h xuống 3h.

2-ẢNH HƯỞNG CỦA MÂM PHA RẮN.

a) Kỹ thuật gây mầm

Kỹ thuật gây mầm được biết đến từ lâu, là cách thêm một lượng nhỏ tinh thể của chất cần kết tinh vào thành phần gel ban đầu. Như mọi người đã biết, sự kết tinh một pha rắn từ pha lỏng bao giờ cũng xảy ra theo hai giai đoạn [1].

-Giai đoạn tạo nhân tinh thể (nuclei)

-Giai đoạn phát triển nhân thành tinh thể lớn hoàn chỉnh

Do đó những yếu tố ảnh hưởng đến một trong hai giai đoạn trên đều có khả năng làm thay đổi tốc độ cũng như hiệu suất của quá trình kết tinh.

Việc thêm mầm này được thực hiện theo hai cách:

Cách thứ nhất:

Cho thêm một lượng mầm khá lớn đủ để thay thế cho giai đoạn tạo nhân. Nghĩa là quá trình xuất hiện nhân tinh thể ban đầu từ dung dịch hoặc từ gel là không cần thiết nữa, bản thân mầm tinh thể cho vào từ ngoài là nhân để tạo ra các tinh thể lớn mà thành phần của nó phụ thuộc vào thành phần của nó phụ thuộc vào thành phần của dung dịch hay thành phần của gel kết tinh.

Cách thứ hai:

Cho thêm một lượng nhỏ mầm tinh thể (<4%) vào hệ kết tinh. Trong trường hợp này lượng mầm thêm vào không đủ đóng vai trò các nhân tinh thể ban đầu cho quá trình phát triển tinh thể tiếp theo, mà có lẽ mầm sẽ đóng vai trò 'xúc tác' cho một giai đoạn tạo nhân bề mặt (surface nucleation). Nghĩa là, nếu không có mặt của mầm trong hệ tinh thể thì giai đoạn tạo nhân đòi hỏi một năng lượng tạo nhân lớn hơn so với khi có mặt của mầm.

b)- Ứng dụng phương pháp gây mầm trong quá trình tổng hợp zeolit A.

♦ Khi không sử dụng mầm thời gian kết tinh zeolit A hoàn toàn sau 24 giờ tại nhiệt độ 80°C.

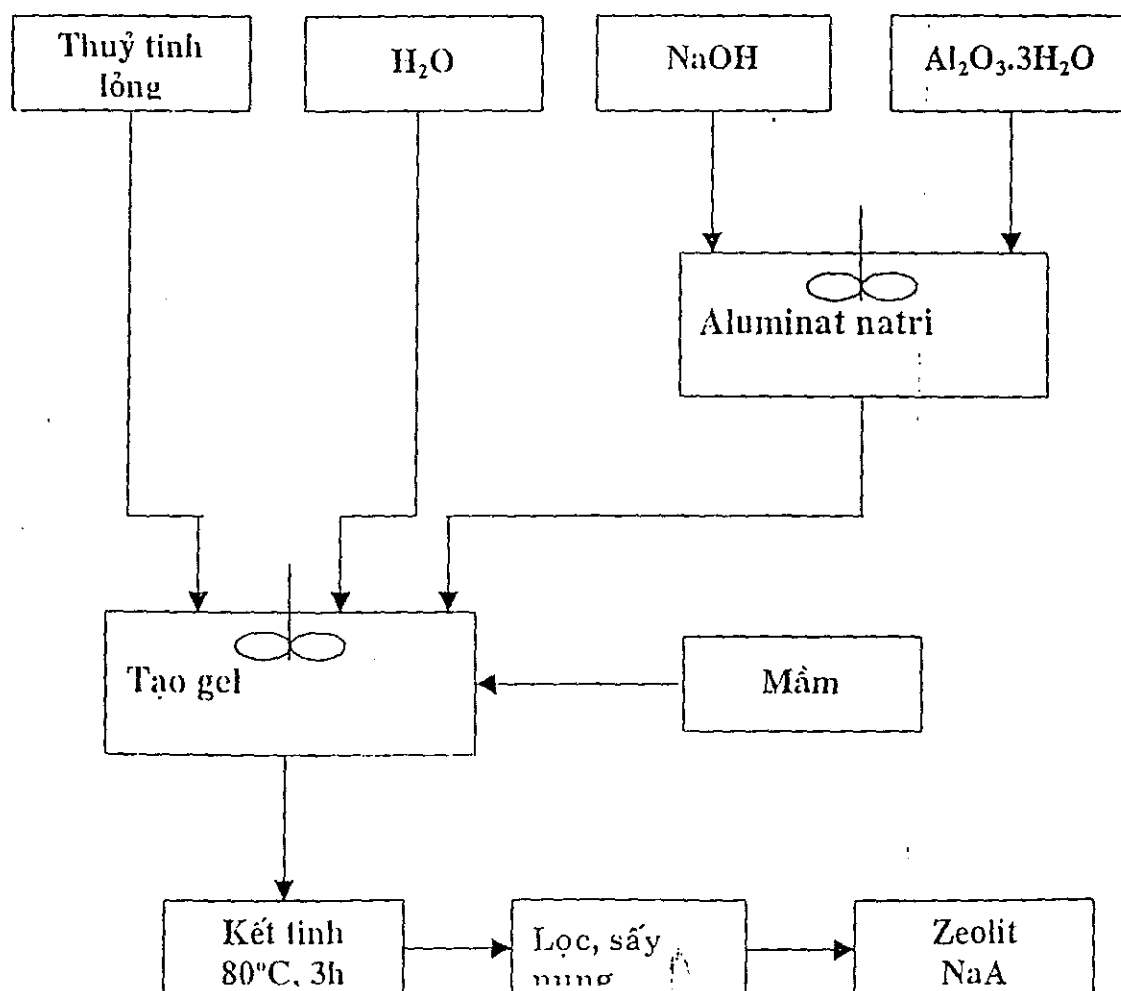
♦ Khi sử dụng mầm thời gian để kết tinh zeolit A là 3 giờ tại 80°C.

Hình 2a và hình 2b đưa ra phổ ronghen của các mẫu zeolit A có sử dụng mầm và không sử dụng mầm. Ta nhận thấy rằng phổ ronghen của mẫu sử dụng mầm tương tự như mẫu Đức chuẩn và cũng như phổ chuẩn [2]. Mẫu zeolit A có sử dụng mầm đạt độ tinh thể ~100%, trong khi mẫu không sử dụng mầm chỉ đạt độ tinh thể ~40%.

Phổ hồng ngoại cũng cho kết quả tương tự. Cường độ của đám phổ 560cm⁻¹ đặc trưng cho độ tinh thể của zeolit A có sử dụng mầm tương tự như mẫu chuẩn và cao hơn mẫu không sử dụng mầm.

Như vậy việc sử dụng mầm đã làm tăng tốc độ kết tinh.

Sơ đồ điều chế zeolit A có sử dụng mầm như sau



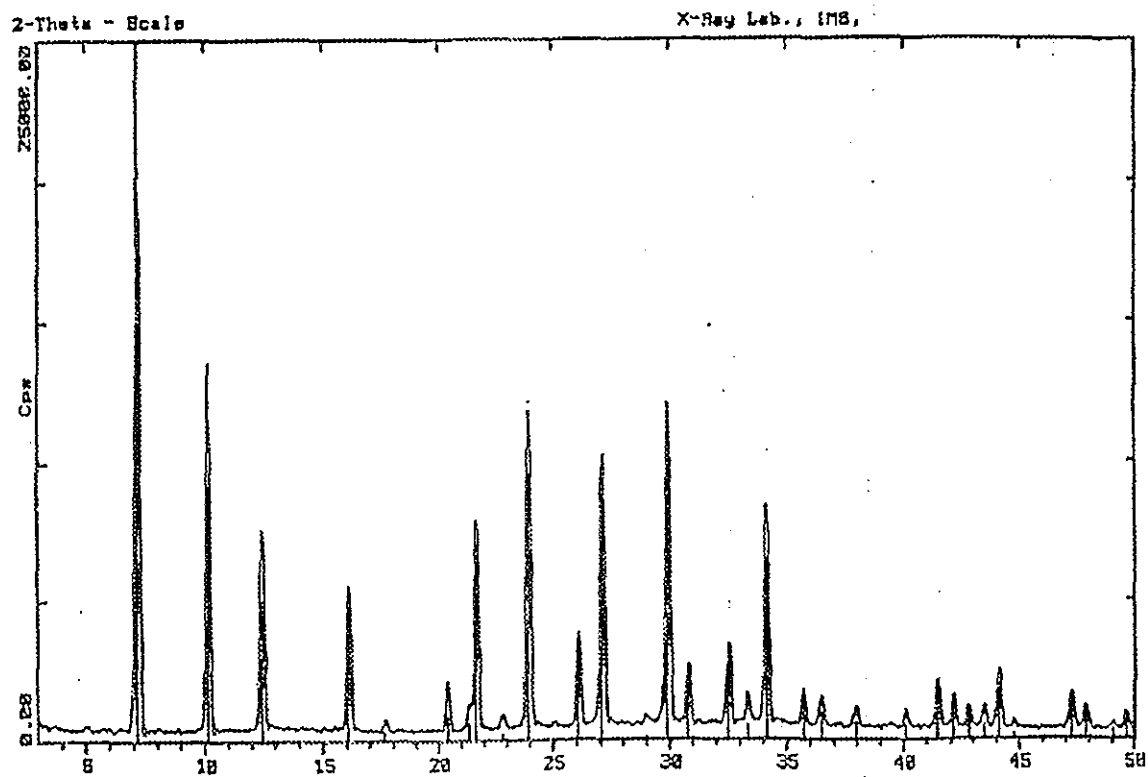
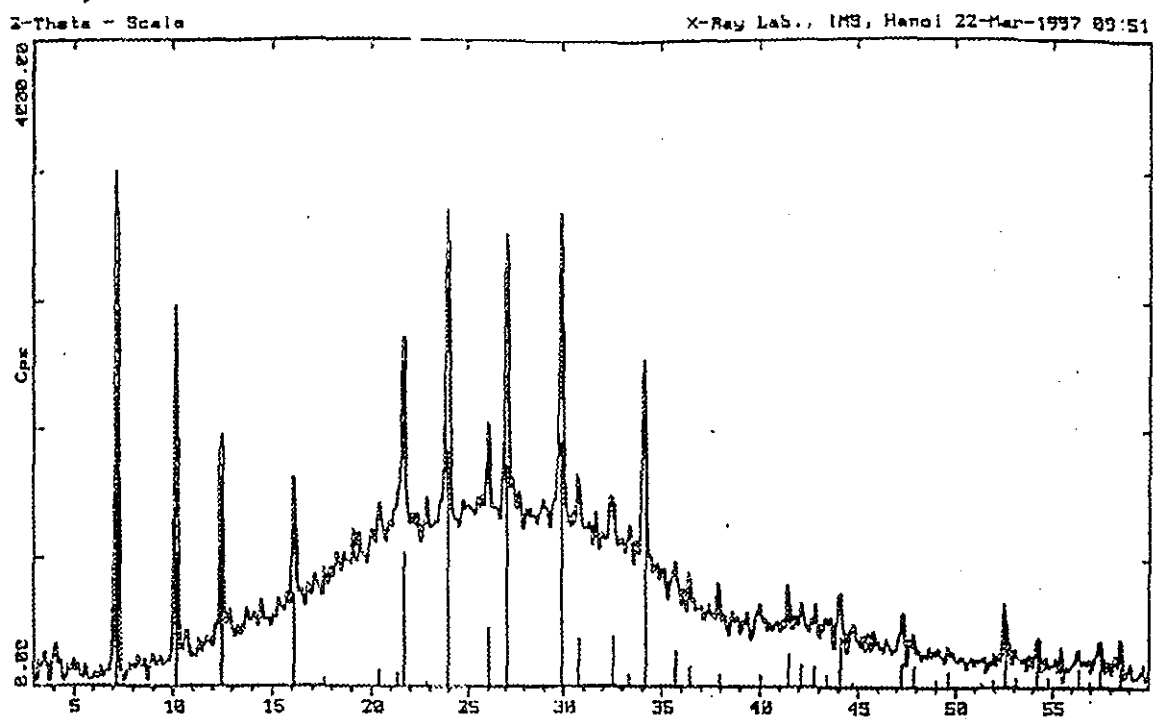


Fig. 2. Phổ XRD của mẫu zeolit A có (a) và không (b) sử dụng mầm

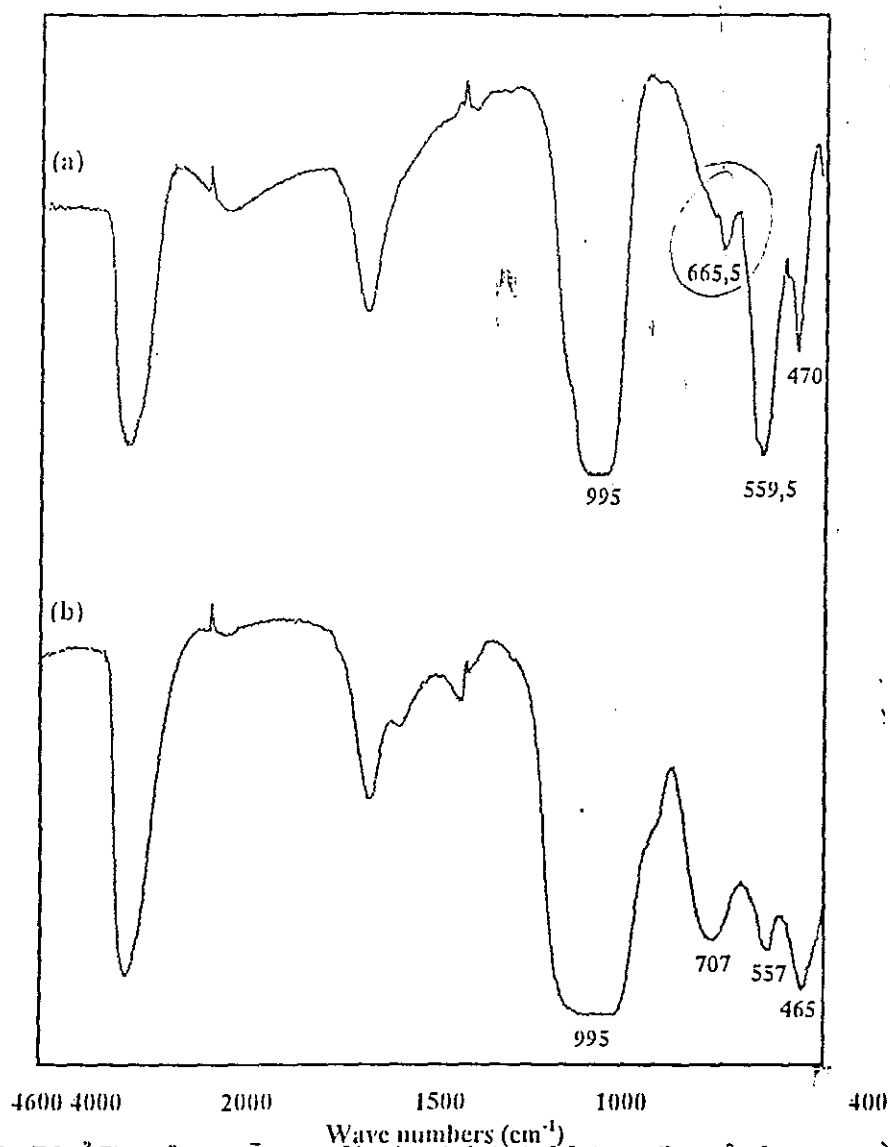


Fig. 3. Phổ IR của mẫu zeolit A có (a) và không (b) sử dụng ẩm

3-ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ.

Các mẫu zeolit A tổng hợp được ở các điều kiện nhiệt độ và thời gian khác nhau. Các mẫu nghiên cứu ở đây đều sử dụng ẩm. Các mẫu này đã được phân tích Ronghen và xác định hàm lượng pha tinh thể theo công thức trên và các kết quả được trình bày ở bảng 1.

Hình 4, bảng 1 đưa ra một số kết quả Ronghen của các mẫu nghiên cứu tiêu biểu trong quá trình kết tinh zeolit A. Nhìn vào bảng 1 ta thấy, ở nhiệt độ kết tinh khác nhau với thời gian ngắn (mẫu 1, mẫu 5, mẫu 8), đồng thời với pha zeolit A hình thành, còn có dạng Sodium Aluminum Silicate Hydroxide.

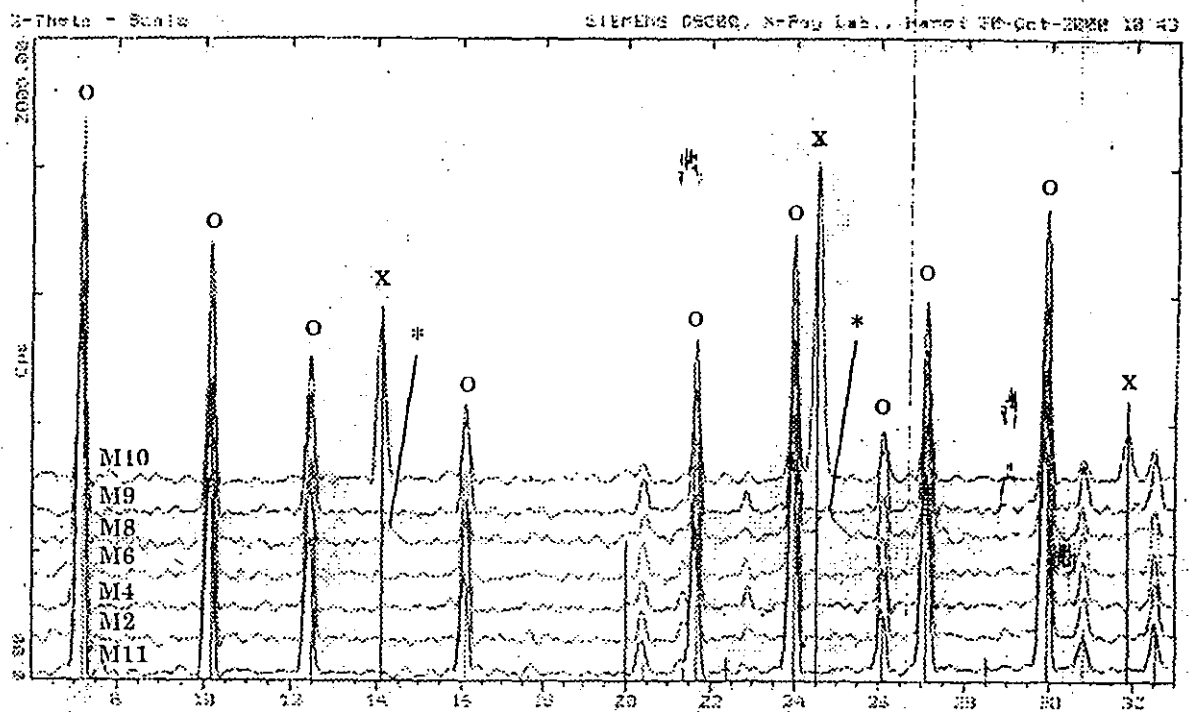
Khi tăng nhiệt độ từ 80°C đến 150°C, thời gian đủ để kết tinh hoàn toàn giảm từ 3 giờ xuống 1 giờ và ở đây chỉ hình thành pha zeolit A duy nhất mong muốn, pha Sodium Aluminum Silicate Hydroxide chuyển hoàn toàn sang dạng zeolit A. Tại nhiệt độ 150°C, khi ta tiếp tăng thời gian kết tinh đến 4h, pha zeolit A chuyển một phần sang pha Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Hydroxysodalite. Như vậy, zeolit A có thể tổng hợp ở tại mọi nhiệt độ từ 80°C đến 150°C. Cũng như mọi quá trình tổng hợp zeolit khác, tăng nhiệt độ ở đây đã làm tăng nhanh tốc độ kết tinh. Tóm lại, kết quả Ronghen cho chúng ta thấy rõ yếu tố thời gian và nhiệt độ ảnh hưởng đồng thời đến sự hình thành và chuyển pha trong quá trình tổng hợp zeolit A.

Bảng 1: Kết quả Ronghen (XRD) và kết quả hồng ngoại (IR) của các mẫu nghiên cứu

Mẫu	Điều kiện thí nghiệm		Hàm lượng tinh thể zeolit A (Kết quả XRD)	Thành phần pha của sản phẩm (Kết quả XRD)	I_{561}/I_{480} (Kết quả IR)
	Nhiệt độ thí nghiệm (°C)	Thời gian kết tinh (h)			
M1	80	1.0	51,76	1- $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ (Zeolit A) 2- $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Sodium Aluminum Silicate Hydroxide)	1,5
M2	80	3	100	1- $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ O	3.16

M3	80	4.0	92,94	1- $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\text{H}_{216}$ O	2.9
M4	80	5.5	91,76	1- $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\text{H}_{216}$ O	2.9
M5	115	0.66	69,41	1- $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\text{H}_{216}$ O 2- $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Sodium Aluminum Silicate Hydroxide)	2.4
M6	115	2.5	92,94	1- $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\text{H}_{216}$ O	3.05
M7	115	4.3	97,64	1- $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\text{H}_{216}$ O	3.1
M8	150	0.17	40,00	1- $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\text{H}_{216}$ O 2- $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Sodium Aluminum Silicate Hydroxide)	1.45
M9	150	1.0	94,11	1- $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\text{H}_{216}$ O	2.9

M10	150	4.0	57,64	$\begin{matrix} 1- \\ \text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}216\text{H}_2 \\ \text{O} \end{matrix}$ $3\cdot\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}.$ (Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Hydroxysodalite)	2.1
M11 (Mẫu Đức)			100	$\begin{matrix} 1- \\ \text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}216\text{H}_2 \\ \text{O} \end{matrix}$	3.1



Hình 4: Phổ Rơnghen của các mẫu nghiên cứu tiêu biểu trong quá trình kết tinh zeolit A

o: các pic đặc trưng cho zeolit A

x: các pic đặc trưng cho Sodium Aluminum Silicate Hydroxide

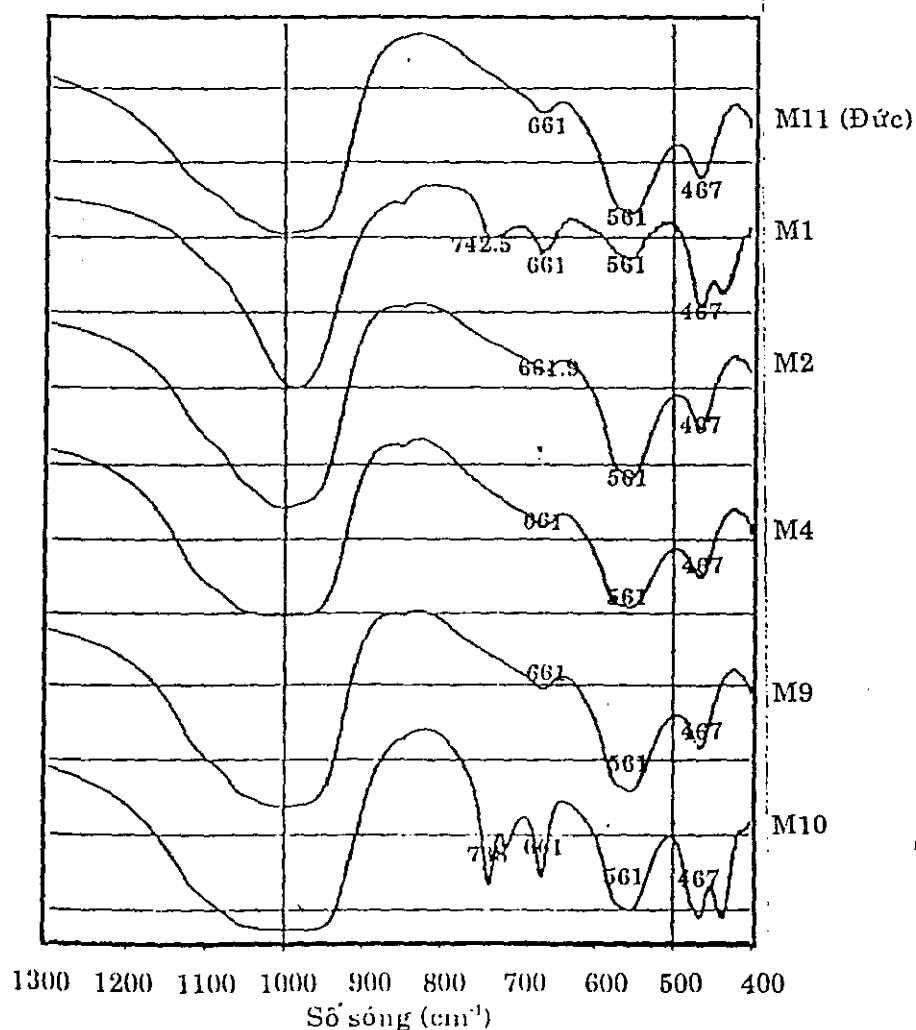
* các pic đặc trưng cho Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Hydroxysodalite

Kết quả hồng ngoại được đưa ra trên hình 5 cũng có kết quả như trên. Trước hết nhìn vào phổ chuẩn mẫu M11 (mẫu Đức) hình 5, ta thấy trong vùng $400-1300\text{ cm}^{-1}$, phổ ghi được hoàn toàn giống phổ của zeolit A trong tài liệu tham khảo [2]. Đám phổ 480 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động biến dạng của liên kết TO_4 (T: Al, Si). Đám phổ này có cả ở dạng vô định hình và tinh thể. Đám phổ này không đặc trưng cho cấu trúc tinh thể.

Đám phổ khoảng 561 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của vòng kép bốn cạnh của zeolit A. Nó được dùng để xác định hàm lượng pha tinh thể.

Với đám phổ 662 cm^{-1} , đám phổ này đặc trưng cho các dao động hoá trị đối xứng bên trong tứ diện TO_4 .

Đám phổ vùng 1000 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động hoá trị bất đối xứng của các liên kết T-O bên trong tứ diện.



Hình 5: Phổ hồng ngoại IR của các mẫu M1, M2, M4, M9, M10 và mẫu chuẩn M11 (Đức)

Từ hình 5, ở mẫu M1 tỉ số cường độ của đám phổ 561 và đám phổ 473 xấp xỉ 1.5; ở mẫu M2 tỉ số này là 3.16. Như đã biết đám phổ 473 đặc trưng cho các dạng vô định hình và tinh thể, còn đám phổ 561 đặc trưng cho pha tinh thể. Từ kết quả tỉ số trên, ta nhận thấy mẫu M2 có hàm lượng pha tinh thể lớn hơn mẫu M1. Điều này hoàn toàn phù hợp với phân tích phổ Ronghen trên, mẫu M2 có hàm lượng pha tinh thể zeolit A gấp đôi mẫu M1 (bảng 1).

Trên hình 5 ta thấy, các phổ hồng ngoại của mẫu M2 và mẫu M4 đều tương tự như mẫu M11. Như vậy zeolit được điều chế ra là tinh khiết và việc kéo dài thời gian kết tinh từ 3 giờ đến 5 giờ hầu như không làm thay đổi pha tinh thể zeolit A tại nhiệt độ thấp 80 °C.

Từ hình 5 ta còn thấy rằng khi tăng nhiệt độ đến 150°C với thời gian kết tinh là 1 giờ phổ hồng ngoại của mẫu này cũng tương tự như mẫu chuẩn M11. Cũng tại nhiệt độ 150°C ta tiếp tục tăng thời gian kết tinh đến 4h (mẫu M10), bên cạnh các đám phổ đặc trưng cho zeolit A còn xuất hiện các đám phổ lạ và tỉ số I_{561}/I_{480} giảm nghĩa là hàm lượng pha tinh thể zeolit A giảm. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả Ronghen trên, tại điều kiện kết tinh này hàm lượng pha tinh thể zeolit A là ~58%, đám phổ lạ ở đây chính là đặc trưng cho pha Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Hydroxysodalite.

Như vậy, các kết quả hồng ngoại lại một lần nữa khẳng định sự hình thành và biến đổi pha theo nhiệt độ và thời gian giống như các kết quả Ronghen đã đưa ra ở trên và tỉ số I_{561}/I_{480} có thể dùng để xác định một cách tương đối độ tinh thể zeolit A trong mẫu nghiên cứu.

KẾT LUẬN

Từ các kết quả trên nhận thấy, khi nhiệt độ kết tinh tăng, thời gian tạo nhân giảm và tốc độ kết tinh tăng đáng kể. Ở tất cả các nhiệt độ từ 80°C đến 150°C, zeolit A đều được kết tinh hoàn toàn với thời gian khác nhau. Ở nhiệt độ thấp (80°C) tăng thời gian kết tinh hầu như không có sự chuyển pha.

Bằng cách sử dụng phương pháp kỹ thuật gây mầm zeolit A đã được tổng hợp thành công từ nguồn nguyên liệu Việt nam sau 3 giờ tại 80°C. Đây là điều kiện tối ưu để có thể dễ dàng triển khai ở dạng pilot.

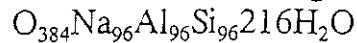
TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Jacobs Peter A. and Johan A. Marten. Synthesis of high-silica aluminosilicate. *Stud.Surf.Scie.Cata.*, Vol. 33, 1987.
- [2] J. B. Hingginis and R. von Ballmoos. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*. Published on behalf of the structure commission of the International zeolite Association (1996)

NGHIÊN CỨU CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN SỰ THAY
ĐỔI KÍCH THƯỚC TINH THỂ ZEOLIT A

I. Giới thiệu zeolit A

Zeolit A là aluminosilicat tinh thể, ở dạng NaA có công thức hoá học:

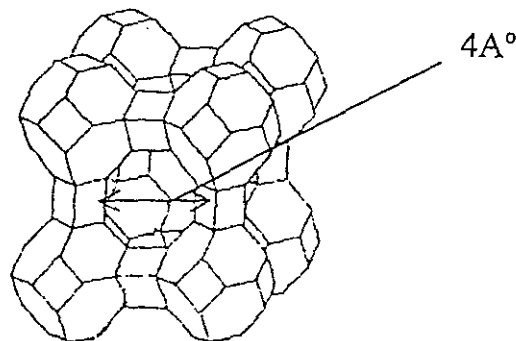


- Một số số liệu về zeolit A

Tỉ trọng:	1,99g/cc
Thể tích tế bào cơ sở:	$1970(\text{\AA})^3$
Thông số tế bào đơn vị:	24,61\AA
Thể tích lỗ rỗng:	0,47cc/cc
Mật độ khung:	1,27g/cc

NaA có kích thước "cửa sổ" là 4\AA, của KA là 3\AA, của CaA là 2\AA. Nhờ đặc tính này, người ta đã sử dụng zeolit A làm "rây phân tử" để tách các hỗn hợp khí chứa các phân tử có kích thước khác nhau, tách ẩm trong công nghệ hóa lỏng không khí, tách n-parafin và một số công dụng khác.

- Cấu trúc tinh thể của zeolit A được mô tả ở hình 1.



Hình 1. Cấu trúc hình học của zeolit A

II-Kết quả đề tài:

Quy trình tổng hợp zeolit A

Điều chế Zeolit A được tiến hành như sau:

Dung dịch natri aluminat (Na_2O 13,14% và Al_2O_3) được đưa vào dung dịch thủy tinh lỏng (Na_2O 3,45% và SiO_2 15,5%) theo tỉ lệ mol cần thiết đã hoà tan chất tạo mầm (hoặc không cho chất tạo mầm). Tiếp theo kết tinh hỗn hợp đồng thể này ở các nhiệt độ và thời gian khác nhau. Sản phẩm được lọc, rửa bằng nước cất đến pH=10-11, sấy khô ở nhiệt độ 120°C và sau đó nung ở 450-500°C trong 3 giờ.

1-Ảnh hưởng của hàm lượng nước trong gel tổng hợp

Như chúng ta đã biết, trong quá trình tổng hợp zeolit nói chung, nước vừa là môi trường phản ứng vừa thúc đẩy tạo dạng cấu trúc zeolit trong quá trình phát triển tinh thể bằng cách choán đầy các hệ lỗ nhỏ và do đó làm bền mạng lưới xốp. Vì vậy hàm lượng nước là một trong những yếu tố quyết định đến kích thước tinh thể.

Khi tăng hàm lượng nước từ 10 – 20% trong gel làm tăng tốc độ kết tinh dần đến kết tinh không hoàn toàn (chứa vô định hình). Tuy nhiên, khi tăng đồng thời nước và 5% NaOH (không có mặt của templat), có thể kết tinh zeolit A với độ tinh thể 100% và kích thước hạt lớn hơn (từ 2 μ m đến 6 μ m). Điều này rất có ý nghĩa vì zeolit A hạt tinh thể lớn thuận lợi cho quá trình lọc và rửa, tiết kiệm được thời gian (bảng 1).

Bảng 1

H_2O/SiO_2	70	80	90	100
Kích thước tinh thể (μ m)	2	4,5	5	6

Khi tăng hàm lượng nước trong sự có mặt của triethanolamine (TEA) kích thước của tinh thể zeolit tăng lên một cách đáng kể:

$$H_2O/SiO_2 = 194$$

Kích thước tinh thể là 40 μ m

$$H_2O/SiO_2 = 276$$

Kích thước tinh thể là 50 μ m

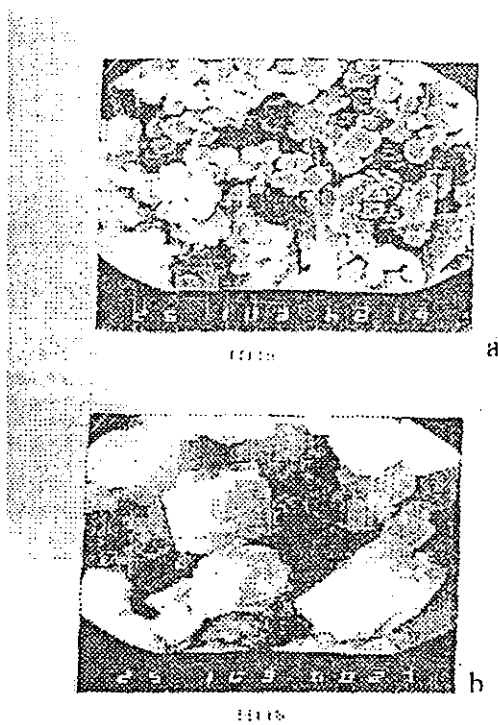
Việc tăng kích thước tinh thể khi tăng hàm lượng nước trong gel có thể giải thích là: cơ chế của quá trình hình thành zeolit qua giai đoạn hình thành mầm tinh thể từ dung dịch quá bão hòa. Khi tăng hàm lượng nước nồng độ của các cấu tử giảm và vì thế giảm độ quá bão hòa của dung dịch và điều này dẫn đến kéo dài sự tồn tại miền giả bền trong hệ là miền ưu tiên cho sự lớn lên của nhân kết tinh, do vậy tạo thành các tinh thể lớn hơn.

2-Ảnh hưởng của giai đoạn làm già

Như đã biết thời gian làm già đẩy nhanh quá trình kết tinh. Các kết quả thí nghiệm cũng chỉ ra quá trình làm già ảnh hưởng đến kích thước hạt tinh thể tạo thành.

Với tỷ lệ các cấu tử của nguyên liệu ban đầu và hàm lượng chất tạo mầm đã chọn, chúng tôi tiến hành kết tinh các mẫu NaA ở cùng nhiệt độ và cùng thời gian kết tinh và với thời gian làm già khác nhau. Kết quả nhận được:

Nếu gel không được làm già, zeolit tạo ra có kích thước tinh thể lớn, không đồng đều. Kích thước hạt tinh thể giảm và đồng đều (2 - 2,5 μ m) khi thời gian làm già là 24 giờ. Sở dĩ như vậy vì các mầm tinh thể được tạo ra ngay trong quá trình làm già (hình 2).

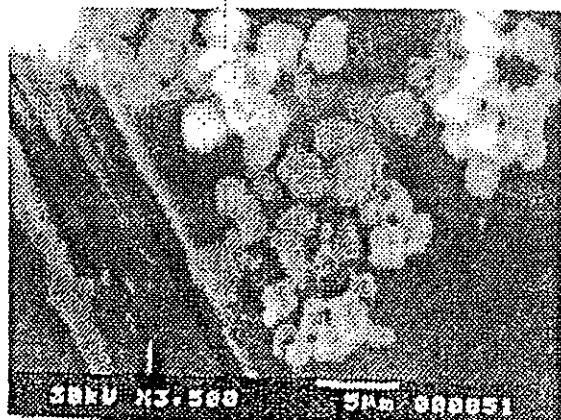


Hình 1: Ảnh hiển vi điện tử quét

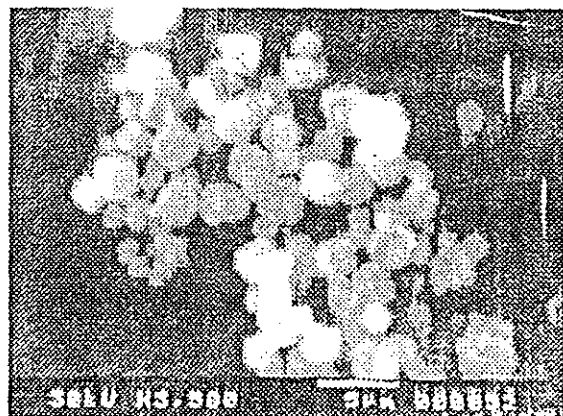
Hình 2. Ảnh SEM của mẫu Zeolit A có lùm già (a) và không lùm già (b)

3-Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian kết tinh

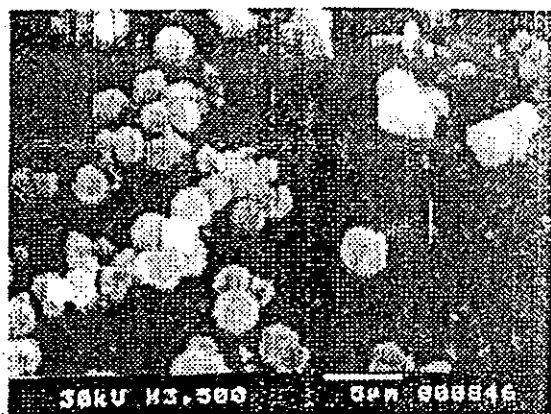
Các hình ảnh kính hiển vi điện tử của các mẫu nghiên cứu đặc trưng tại các nhiệt độ và thời gian khác nhau đã được đưa ra trên hình 3 (tỷ số H_2O/SiO_2 không đổi trong quá trình tổng hợp).



Mẫu M1



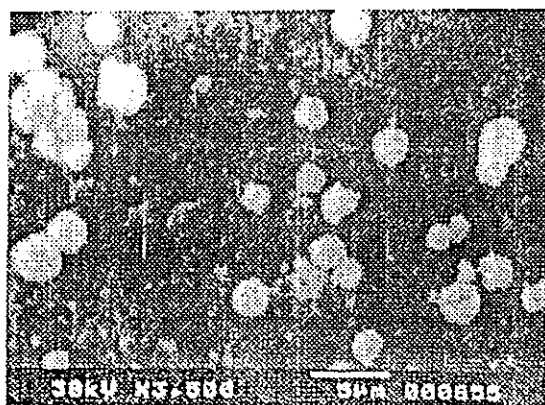
Mẫu M2



Mẫu M3



Mẫu M4



Mẫu Đức

Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu M1, M2, M3, M4 và mẫu chuẩn Mẫu Đức:

Tại nhiệt độ thấp 80°C với thời gian ngắn 1 giờ (mẫu M1), các hạt zeolit A hình thành không có hình khối rõ ràng như trong mẫu Đức chuẩn và các mẫu tổng hợp ở các điều kiện khác. Với ảnh kính hiển vi như vậy có lẽ mẫu không được kết tinh hoàn toàn. Nhìn lại kết quả Ronghen và hồng ngoại, ta thấy ở điều kiện này mẫu được kết tinh khoảng 50%. Ở nhiệt độ 80°C, thời gian kết tinh là 3h (mẫu M2), zeolit A có tinh thể khá đồng đều từ 2-2,5µm tương tự như mẫu zeolit của Đức. Khi tăng thời gian kết tinh đến 5h tại 80°C, kích thước hạt zeolit A hầu như không thay đổi (mẫu 3).

Khi tăng nhiệt độ lên 150°C với thời gian kết tinh là 1h (mẫu 4) ta cũng có các hạt tinh thể kích thước như nhau, từ 2-2,5µm thời thước hạt tinh thể.

Như vậy ta có thể kết tinh zeolit A tại các nhiệt độ và thời gian khác nhau ta đều thu được các hạt zeolit có cùng kích thước.

KẾT LUẬN

Từ các kết quả trên nhận thấy, khi nhiệt độ kết tinh tăng, thời gian tạo nhân giảm và tốc độ kết tinh tăng đáng kể. Ở tất cả các nhiệt độ từ 80°C đến 150°C, zeolit A đều được kết tinh hoàn toàn với thời gian khác nhau và đều cho cùng kích thước.

Có thể tổng hợp được zeolit A có kích thước tinh thể khác nhau bằng cách thay đổi hàm lượng nước trong gel tổng hợp: Khi tăng tỷ số H_2O/SiO_2 trong gel, kích thước tinh thể tăng. Như vậy, ta có thể tổng hợp được các zeolit A có kích thước khác nhau (từ 2 μm đến 50 μm) tùy theo mục đích sử dụng.

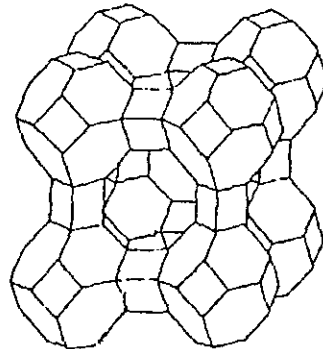
Trong quá trình tổng hợp zeolit A, làm già gel làm cho kích thước hạt tinh thể nhỏ đi nhưng đồng đều hơn.

ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC PHỤ GIA TRONG HỆ GEL TỔNG HỢP
ĐẾN ĐỘ TINH THỂ CỦA ZEOLIT A

Zeolit là aluminosilicat có cấu trúc tinh thể, hệ mao quản đồng nhất. Zeolit A là loại có kích thước mao quản nhỏ ($4,1\text{\AA}$), được hình thành từ các đơn vị sơ cấp TO_4 (tứ diện TO_4 , T = Si, Al) và các đơn vị thứ cấp là vòng kép 4 (double 4-ring, D4R) - (Hình 1).

Zeolit A có thành phần hoá học như sau: $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}]$

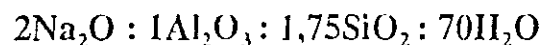
Zeolit A là zeolit giàu Al nhất, có tỷ lệ $\text{Si}/\text{Al} = 1$. Zeolit A có nhiều ứng dụng trong công nghệ hoá chất, đặc biệt dùng làm chất hút ẩm, tách nước trong môi trường khí và lỏng (tách nước để tạo cồn tuyệt đối).



Hình 1: Cấu trúc zeolit A

Zeolit A không có trong zeolit tự nhiên mà được tổng hợp từ các hoá chất bao gồm: Natri silicat (thủy tinh lỏng Na_2SiO_3), nhôm hydroxyt ($\text{Al}(\text{OH})_3$) hoặc oxyt (Al_2O_3) và NaOH .

Zeolit A được tổng hợp với thành phần gel (mol):



Kết tinh ở nhiệt độ: $80 - 100^\circ\text{C}$

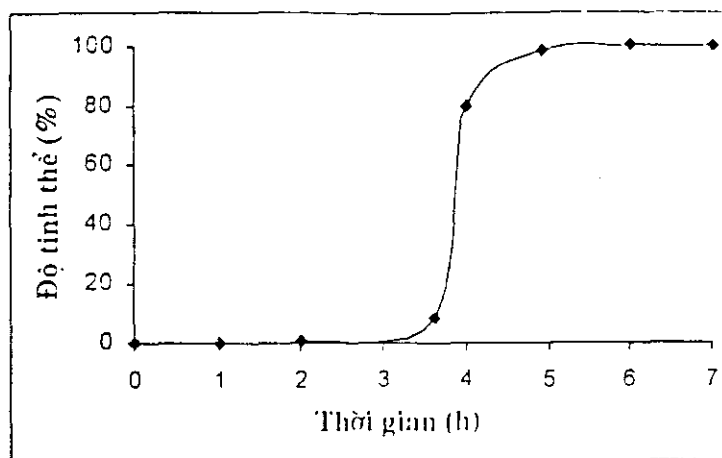
Thời gian: 4 – 8h trong autoclave hoặc thùng kết tinh.

Đường động học kết tinh của zeolit A được tổng hợp từ thành phần gel

$2\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1,75\text{SiO}_2 : 70\text{H}_2\text{O}$ ở 100°C được mô tả trong hình 2. Như ta thấy đường động học kết tinh của zeolit A bao gồm hai giai đoạn:

- Giai đoạn tạo mầm kết tinh (nucleation): từ 0 - 3h
- Giai đoạn phát triển tinh thể (crystal growth): 3 - 5h.

Như vậy, để tổng hợp được zeolit A có độ tinh thể 100% thời gian kết tinh là 5h



Hình 2: Sự phụ thuộc độ tinh thể vào thời gian kết tinh

1. ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC LOẠI MUỐI ĐẾN QUÁ TRÌNH KẾT TINH

ZEOLIT A

Nhiều công trình nghiên cứu ảnh hưởng của chất phụ gia đặc biệt là các muối để rút ngắn thời gian kết tinh của zeolit A đã được công bố. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng các loại muối khác nhau như: NaCl, NaF, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_2CO_3 , CaCO_3 ... đến tốc độ kết tinh zeolit A.

Mẫu	Muối	Hàm lượng muối trong gel (%)	Độ tinh thể (%)	Thời gian kết tinh (h)
Zeolit A	()	0	100	5
Zeolit A 1	NaCl	10	100	3
Zeolit A 2	Na_2CO_3	10	100	5
Zeolit A 3	NaF	10	100	6
Zeolit A 4	NH_4Cl	10	100	6
Zeolit A 5	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	10	100	5,5
Zeolit A 6	CaCO_3	10	100	6

Như ta thấy ở bảng 1 trong cùng một điều kiện kết tinh và thành phần gel các muối có ảnh hưởng rất khác nhau đến tốc độ kết tinh:

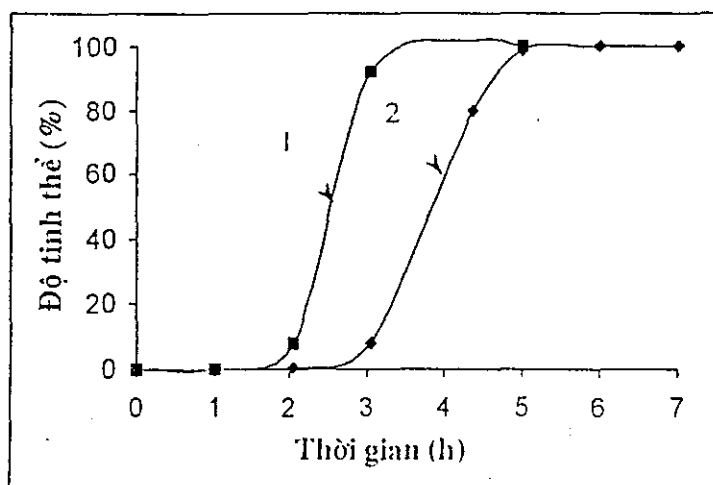
- Muối NaCl có hiệu ứng làm giảm thời gian kết tinh xuống từ 5 xuống 3h
- Muối Na_2CO_3 không có tác dụng làm giảm thời gian kết tinh

- Các muối NaF , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, CaCO_3 không có hiệu ứng làm giảm thời gian kết tinh mà ngược lại còn làm chậm quá trình kết tinh.

Như vậy, trong các muối khảo sát, chỉ có muối NaCl có thể dùng làm chất phụ gia để giảm thời gian kết tinh.

Hình 3 mô tả động học kết tinh của zeolit A trong sự có mặt và không có của muối NaCl

Như ta thấy ở hình 3, sự có mặt của muối NaCl có tác dụng làm giảm thời gian tạo mầm tinh thể cũng như làm tăng tốc độ phát triển tinh thể dẫn đến làm giảm thời gian kết tinh.



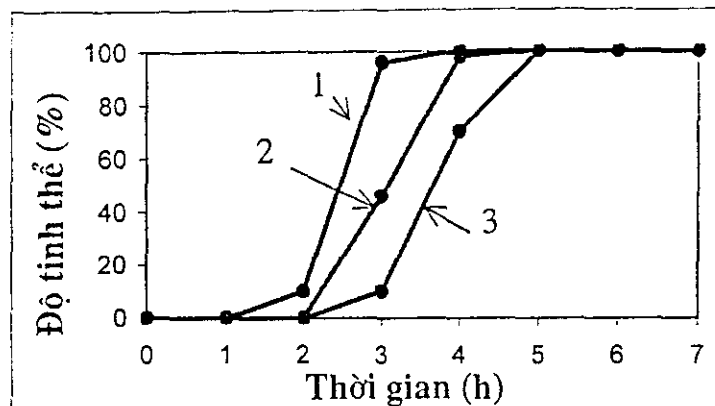
Hình 3: Sự phụ thuộc độ tinh thể vào thời gian kết tinh zeolit A trong sự có mặt của muối NaCl (1) và không có muối NaCl (2)

1:

2. ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG MUỐI.

Để xác định hàm lượng muối NaCl tối ưu, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng muối NaCl trong thành phần gel tổng hợp đến quá trình kết tinh của zeolit A. Khi đưa vào 2-3% NaCl trong gel tổng hợp zeolit A không nhận thấy hiệu ứng của NaCl đến tốc độ kết tinh. Khi nâng hàm lượng NaCl từ 2-5% thì tốc độ kết tinh tăng, độ tinh thể 100% đạt được sau 4h kết tinh. Tiếp tục tăng hàm lượng NaCl từ 5 đến 10% thì thời gian kết tinh để đạt độ tinh thể 100% rút xuống còn 3h (xem hình 4). Khi tiếp tục tăng hàm lượng NaCl từ 10

- 20% không làm tăng tốc độ kết tinh. Như vậy, hàm lượng tối ưu của muối NaCl trong gel tổng hợp zeolit A là 10%.



Hình 4. Sự phụ thuộc độ tinh thể vào thời gian kết tinh zeolit A trong sự có mặt của 10% muối NaCl (1); 5% NaCl (2) và không có muối NaCl (3)

3. ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CHẤT PHỤ GIA KHÁC LÊN QUÁ TRÌNH KẾT TINH ZEOLIT A

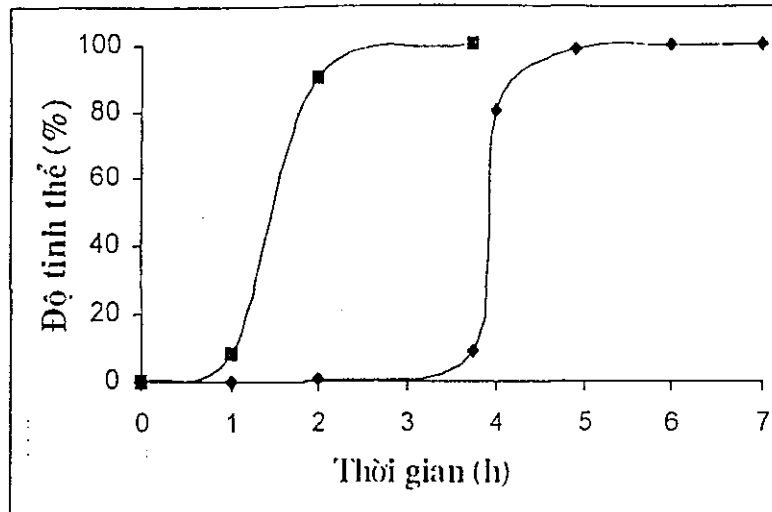
A. CHẤT PHỤ GIA NATRI HYDROXYT (NaOH)

Như ta đã thấy ở trên, chất phụ gia muối NaCl có hiệu ứng làm tăng tốc độ kết tinh của zeolit A, tuy nhiên, còn có các chất phụ gia khác cũng ảnh hưởng lớn đến quá trình kết tinh zeolit A. ở đây chúng tôi trình bày ảnh hưởng của chất phụ gia NaOH.

Việc đưa thêm phụ gia NaOH vào trong thành phần gel tổng hợp zeolit A làm tăng đồng thời hàm lượng cation (Na^+) và pH (OH^-). Tăng lượng cation Na^+ có tác dụng làm tăng quá trình tạo cấu trúc zeolit (Na^+ đóng vai trò chất tạo cấu trúc - templat) và tăng nồng độ OH^- làm tăng độ kiềm của gel dẫn tới tăng tốc độ kết tinh.

Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của NaOH lên quá trình kết tinh zeolit A. Hình 5 mô tả đường động học kết tinh của zeolit A khi thêm 5% NaOH trong gel.

Như ta thấy ở hình 5, khi đưa thêm 5% NaOH trong gel, tốc độ kết tinh zeolit A được tăng rất lớn. Để đạt được độ tinh thể 100%, chỉ cần kết tinh trong thời gian 2,5h.



Hình 5. Động học kết tinh zeolit A.
 ■ 5% NaOH ♦ không thêm NaOH.

Như vậy, việc đưa thêm NaOH vào trong gel có tác dụng làm tăng tốc độ kết tinh zeolit A, rút ngắn thời gian kết tinh chỉ còn một nửa. Hiệu ứng này cũng tương đương, thậm chí mạnh hơn hiệu ứng muối NaCl như đã trình bày ở phần trước.

B. ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG PHỤ GIA NaOH

Để xác định hàm lượng tối ưu của chất phụ gia NaOH trong quá trình kết tinh zeolit A, chúng tôi đã khảo sát các hàm lượng NaOH: 2%, 5%, 10% và 20%.

- Khi đưa thêm 2% NaOH vào thành phần gel không thấy hiệu ứng tăng cường tốc độ kết tinh
- Khi tăng thêm 5% NaOH vào thành phần gel, tốc độ kết tinh tăng nhanh, làm giảm thời gian kết tinh chỉ còn một nửa.

- Khi tăng thêm 10 – 20% NaOH vào thành phần gel, tốc độ kết tinh tăng rất nhanh nhưng có sự chuyển pha xảy ra, sản phẩm thu được không phải là zeolit A mà chủ yếu là zeolit sodalit.

Tóm lại, đưa hàm lượng 5% NaOH thêm vào thành phần gel để tổng hợp zeolit A là tối ưu nhất nhằm tăng tốc độ kết tinh đồng thời đảm bảo chất lượng sản phẩm.

4. KẾT LUẬN

Đã tìm ra được chất phụ gia là muối NaCl và NaOH cũng như hàm lượng tối ưu để tăng tốc độ kết tinh zeolit A.

NGHIÊN CỨU TỐI ƯU HOÁ QUÁ TRÌNH LỌC RỬA ZEOLIT A

Lọc rửa zeolit A sau khi tổng hợp là một trong những quá trình quan trọng và cần thiết nhằm tạo ra sản phẩm có độ tinh khiết, độ bền của khung mạng tinh thể cao. Bởi vì, sản phẩm sau khi tổng hợp có độ pH rất cao (~ 14), ở môi trường này sản phẩm rất dễ bị chuyển pha sang dạng zeolit khác (zeolit P...). Do đó quá trình lọc rửa phải được thực hiện ngay sau khi kết tinh. Hơn nữa, trong công nghiệp tối ưu hoá quá trình lọc rửa còn hạn chế sự mất mát sản phẩm, đơn giản hoá quá trình để đạt được tính khả thi cao, và do đó đem lại hiệu quả kinh tế lớn. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình lọc rửa: Kích thước tinh thể, độ pH của zeolit và thời gian ly tâm.

Quá trình lọc rửa sản phẩm thực chất là quá trình làm giảm pH từ ~ 14 đến 9 gồm hai giai đoạn:

* **Giai đoạn lọc tĩnh**: Dung dịch sau kết tinh gồm 2 pha (rắn và lỏng) có tỷ lệ lỏng /rắn = 6/4 và độ pH ~ 14 được dẫn vào bể chứa. Tại đây pha lỏng được loại bỏ bằng phương pháp lắng gạn. Sau đó, phần chất rắn còn lại tiếp tục được rửa bằng cách thêm nước (tỷ lệ nước rửa/chất rắn = 7/3), khuấy đều, để lắng và gạn lọc. Quá trình trên được lặp lại cho đến khi pH ~ 9 .

* **Giai đoạn lọc ly tâm**: Sản phẩm sau khi lọc tĩnh đến pH ~ 9 được lọc rửa bằng phương pháp lọc ly tâm. Chất rắn sau quá trình lọc tĩnh được đưa vào túi vải lọc trong thùng máy ly tâm công nghiệp, xối nước rửa sao cho chất rắn được trộn đều với nước rửa (tỷ lệ nước rửa/ chất rắn = 2/1). Sau khi ly tâm, sản phẩm có độ ẩm $\sim 75\%$. Quá trình lọc ly tâm được lặp lại 2 lần.

1. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến thời gian lọc tĩnh:

* **Giai đoạn lọc tĩnh:**

Bảng 1

Thông số	Kích thước hạt (μm)		
	0,5 - 1	1 - 2	2 - 3
Zeolit bị mất (%)	10	2	0
pH còn lại	14	11	9
Thời gian rửa (ngày)	10	5	3

Như vậy, từ bảng 1 thấy rằng khi kích thước hạt lớn từ 2 -3 μm , thời gian lắng của hạt tinh thể ngắn, do đó, thời gian lọc ít hơn so với zeolit có kích thước hạt nhỏ (0,5 - 1 μm). Điều quan trọng hơn, là sự mất sản phẩm hầu như không có, khi kích thước hạt là 2 - 3 μm . Như vậy, điều kiện tổng hợp zeolit cần phải đặt ra sao cho kích thước tinh thể zeolit tạo thành đạt được $\geq 2\text{-}3\mu\text{m}$.

*** Giai đoạn lọc ly tâm:**

- + Thời gian ly tâm: 15- 20 phút.
- + Tốc độ quay: 1400 vòng/phút.
- + Dung dịch cần ly tâm: 12kg

Bảng 2

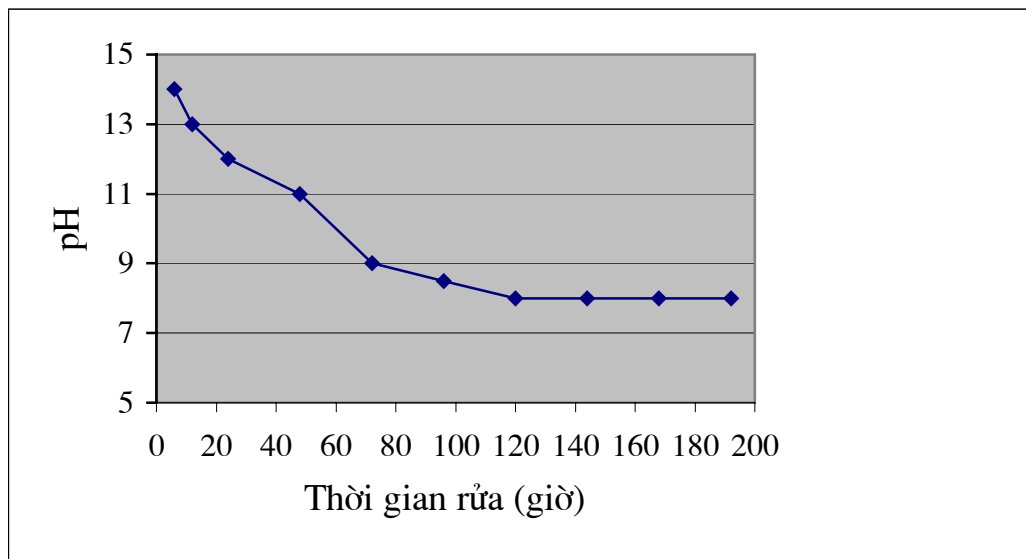
Thông số	Kích thước hạt (μm)		
	0,5 - 1	1 - 2	2 - 3
Lượng chất rắn sau khi vắt (kg)	3,4	3,8	4,0
Lượng chất rắn sau khi sấy	1,8	2,2	2,4
Lượng chất rắn bị mất (kg)	0,7	0,3	0,1
Chất rắn bị mất (%)	28	12	4

Từ bảng 2, thấy rằng nếu kích thước hạt nhỏ, 0,5 - 1 μ m, lượng chất bị mất là rất lớn, nếu kích thước hạt 2 - 3 μ m lượng chất rắn mất đi là không đáng kể.

2. Ảnh hưởng của pH: (giai đoạn lọc tĩnh)

Bảng 3

Số lần rửa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	14	13	12	11	9	8,5	8	8	8	8
Thời gian rửa (giờ)	6	12	24	48	72	96	120	144	168	192



Đồ thị quan hệ giữa pH và thời gian rửa

Từ bảng 3 và đồ thị thấy rằng, số lần rửa hợp lý nhất là 5 lần trong thời gian là 72 giờ (pH ~ 9). Nếu muốn sản phẩm có pH ~ 8, thời gian rửa rất dài (> 144 giờ). Hơn nữa sản phẩm rất khó lọc rửa. Để giảm thời gian lọc rửa và hạ pH của sản phẩm đến giá trị bằng 7 cần phải lọc rửa nóng hoặc trung hoà bằng axit. Như vậy rất tốn kém và không có tính khả thi.

Kết luận: quy trình rửa tối ưu cần có hai giai đoạn:

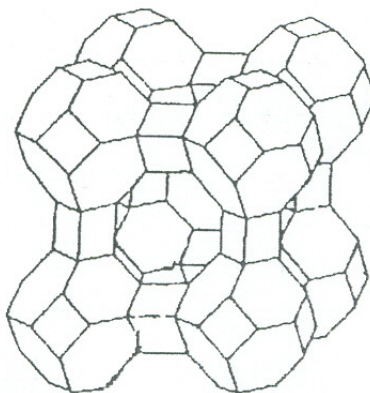
- 1- Giai đoạn lọc tĩnh: làm giảm độ pH của sản phẩm đến giá trị ~ 9 , số lần rửa hợp lý nhất là 5 lần trong thời gian là 72 giờ.
- 2- Giai đoạn lọc ly tâm: Làm khô nhanh sản phẩm trước khi sấy.

HOÀN THIỆN QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ NUNG BỘT ZEOLIT A

Zeolit là aluminosilicat có cấu trúc tinh thể, hệ mao quản đồng nhất. Zeolit A là loại có kích thước mao quản nhỏ ($4,1 \text{ \AA}$), được hình thành từ các đơn vị sơ cấp TO_4 , (tứ diện TO_4 , T = Si, Al) và các đơn vị thứ cấp là vòng kép 4 (double 4-ring, D4R) - Hình 1.

Zeolit A có thành phần hoá học như sau: $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]27\text{H}_2\text{O}$

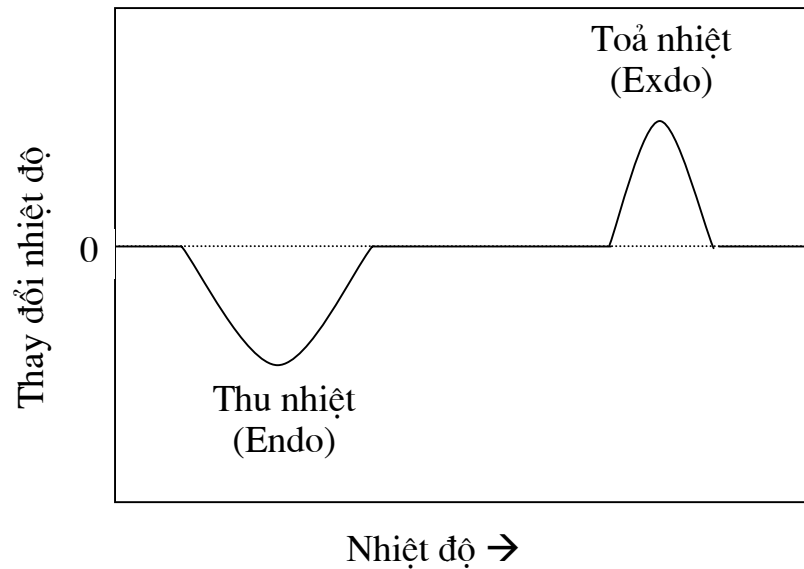
Zeolit A là zeolit giàu Al nhất, có tỷ lệ $\text{Si/Al} = 1$. Chính vì cấu trúc giàu Al, zeolit A không bền khi nung ở nhiệt độ cao. Zeolit A có nhiều ứng dụng trong công nghiệp hoá chất, đặc biệt dùng làm chất hút ẩm, tách nước trong môi trường khí và lỏng (tách nước để tạo cồn tuyệt đối).



Hình 1. Cấu trúc zeolit A

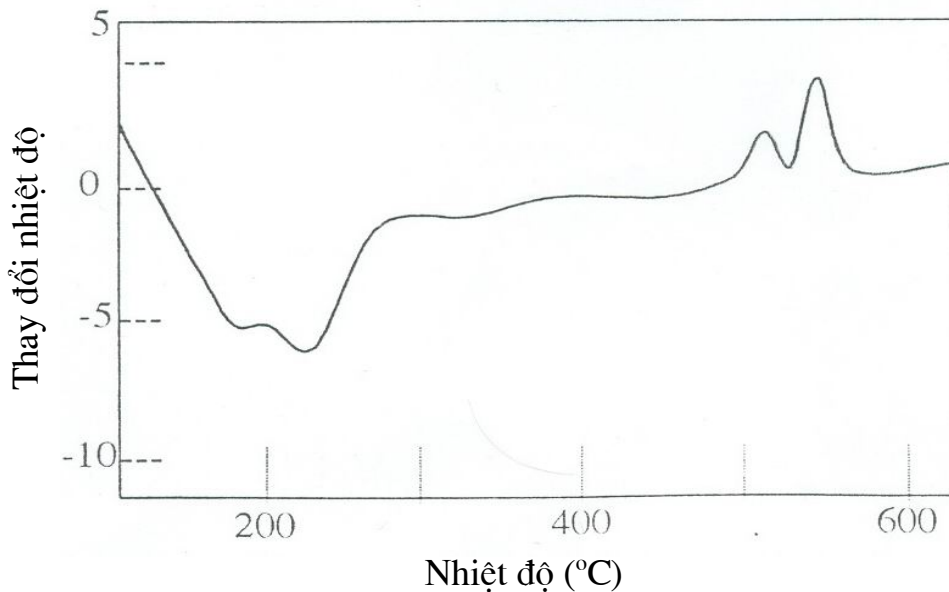
Để có thể dùng làm chất tách nước có hiệu quả và triệt để, những mẫu zeolit A tổng hợp cần phải nung để loại bỏ nước có trong cấu trúc zeolit A. Phương pháp phân tích nhiệt (thermal analysis) là phương pháp được áp dụng nhiều nhất để xác định hàm lượng tách nước cũng như sự thay đổi cấu trúc zeolit theo nhiệt độ.

Phương pháp phân tích nhiệt bao gồm DTA (differential thermal analysis). Phương pháp DTA cho phép xác định nhiệt độ, ở nhiệt độ đó phản ứng thu nhiệt (endothermic) hay phản ứng tỏa nhiệt (exothermic) xảy ra, từ đó có thể thu được những thông tin về bản chất và cấu trúc của zeolit (Hình2).



Hình 2. *Giản đồ phân tích nhiệt vi sai (DTA)*

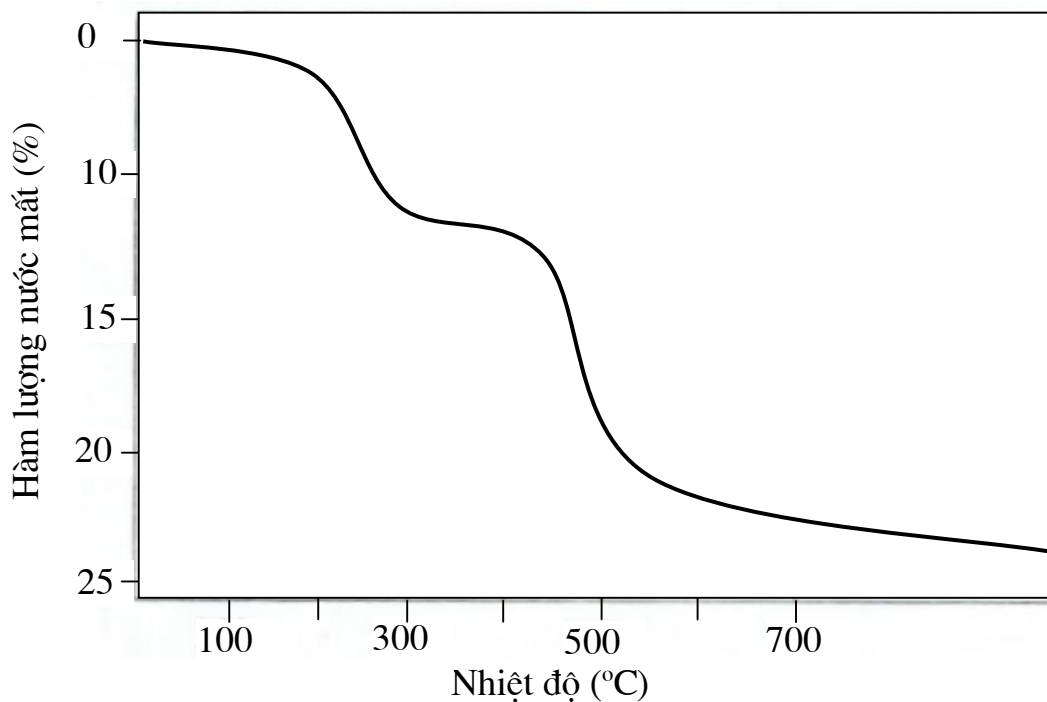
Đường DTA của zeolit A được trình bày trong hình 3



Hình 3. *Giản đồ DTA của zeolit A*

Giản đồ DTA của zeolit A theo nhiệt độ nung bao gồm hai quá trình: thu nhiệt (0 - 500°C) và toả nhiệt (500 - 600°C). Như ta đã biết, quá trình dehydrat loại nước là quá trình thu nhiệt, maximum ở 150°C và 250°C là tương ứng với nhiệt độ mất nước vật lý (nước bị hấp phụ vật lý) và mất nước hoá học (nước bị hấp phụ hoá học). Các maximum ở 510°C tương ứng với sự thay đổi, phá vỡ cấu trúc (phản ứng toả nhiệt). Ở nhiệt độ này, hoặc chuyển sang pha tinh thể khác (cristobalite).

Để có thể định lượng được hàm lượng nước mất quá trình này nung ở nhiệt độ khác nhau, đường TGA của zeolit A được trình bày trong hình 4.



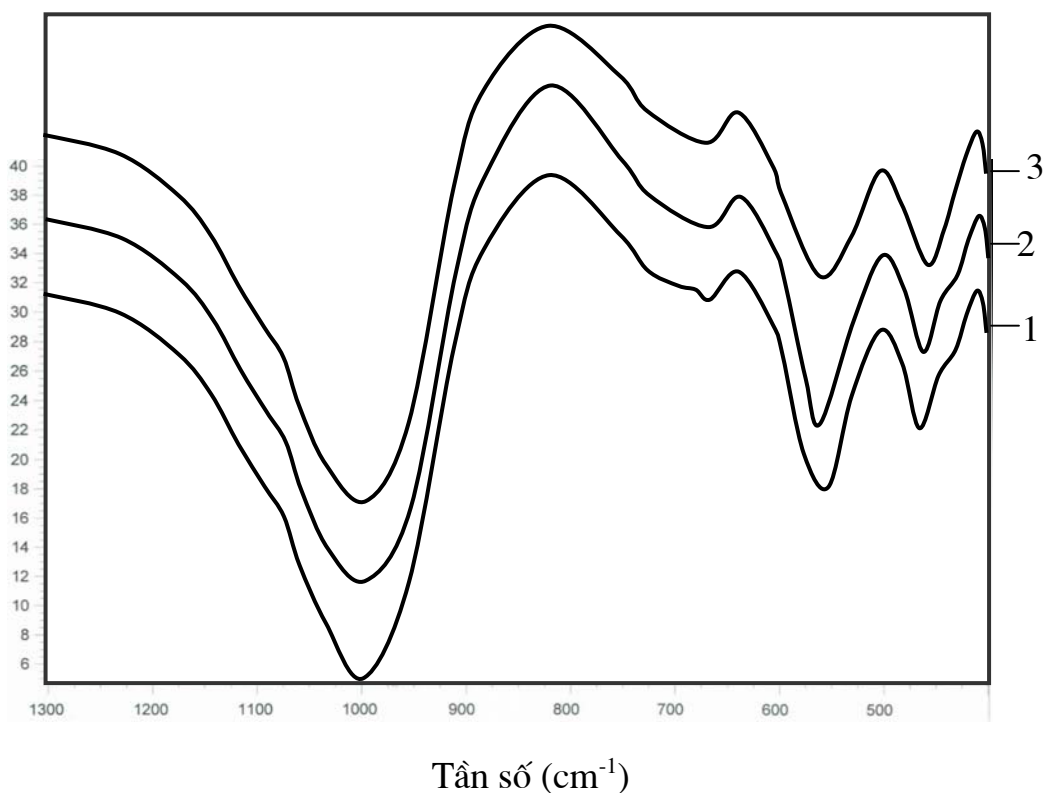
Hình 4. Giản đồ TGA của mẫu zeolit A

Từ hình 4 ta thấy, mất nước vật lý chủ yếu xảy ra trong vùng $T = 100 - 150^{\circ}\text{C}$ và mất nước hoá học xảy ra chủ yếu ở vùng $T = 200 - 450^{\circ}\text{C}$, ở nhiệt độ $> 500^{\circ}\text{C}$, mất nước là do cấu trúc thay đổi hoặc bị phá vỡ tạo vô định hình.

Để có được nhiều thông tin về sự thay đổi cấu trúc cũng như độ tinh thể của zeolit A, chúng tôi đã sử dụng phương pháp hồng ngoại (IR) và nhiễu xạ tia X (XRD).

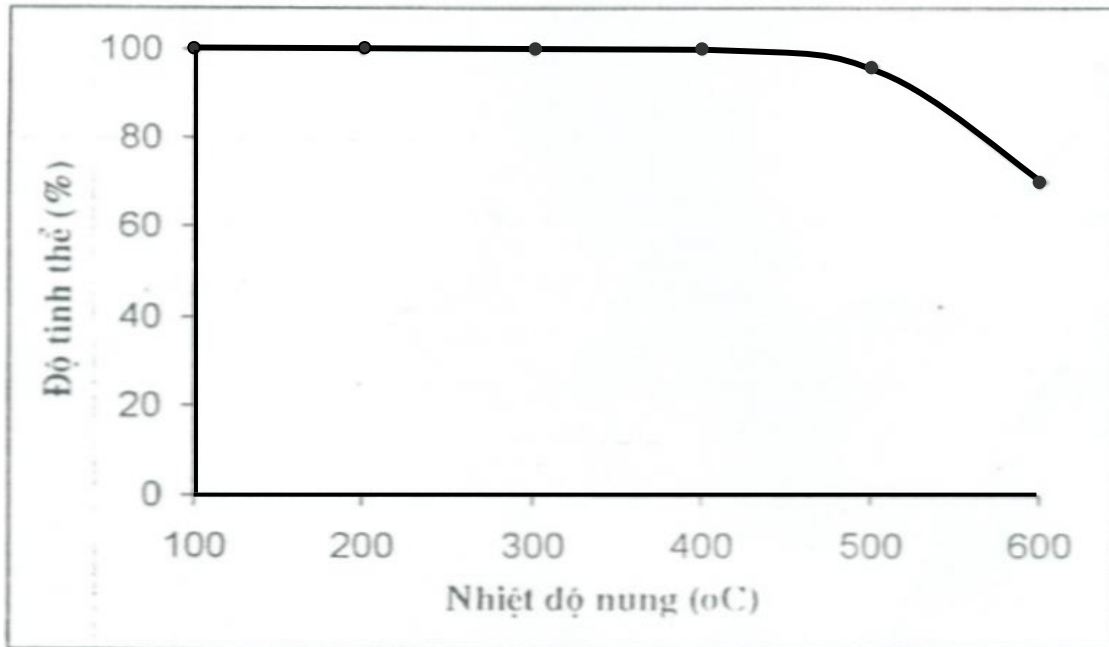
Phổ hồng ngoại của zeolit A nung ở các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trong hình 5. Phổ hồng ngoại là một phương pháp thường được dùng để xác định cấu trúc cũng như độ tinh thể của zeolit một cách định tính. Từ hình 5 ta thấy, các đám phổ đặc trưng cho dao động hoá trị đối xứng và bất đối xứng của mẫu zeolit A nghiền cứu giống với phổ chuẩn của zeolit A đã được công bố. Đối với zeolit A, đám phổ ở tần số $540 - 550\text{cm}^{-1}$ trong vùng dao động mạng là đặc trưng cho cấu trúc (dao động vòng 4 kép) và độ tinh thể (cường độ pic).

Đối với các mẫu nung ở nhiệt độ thấp ($300 - 500^\circ\text{C}$), cường độ pic của đám phổ ở tần số $540 - 550\text{cm}^{-1}$ lớn và hầu như không thay đổi, chứng tỏ mẫu zeolit A vẫn giữ được độ tinh thể cao đến nhiệt độ nung 500°C . Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ nung lên 600°C cường độ pic giảm đáng kể ($\sim 30\%$) so với mẫu nung ở $300 - 500^\circ\text{C}$. Từ kết quả này có thể kết luận là ở nhiệt độ cao (600°C) độ tinh thể bị giảm đáng kể (vô định hình hoá).



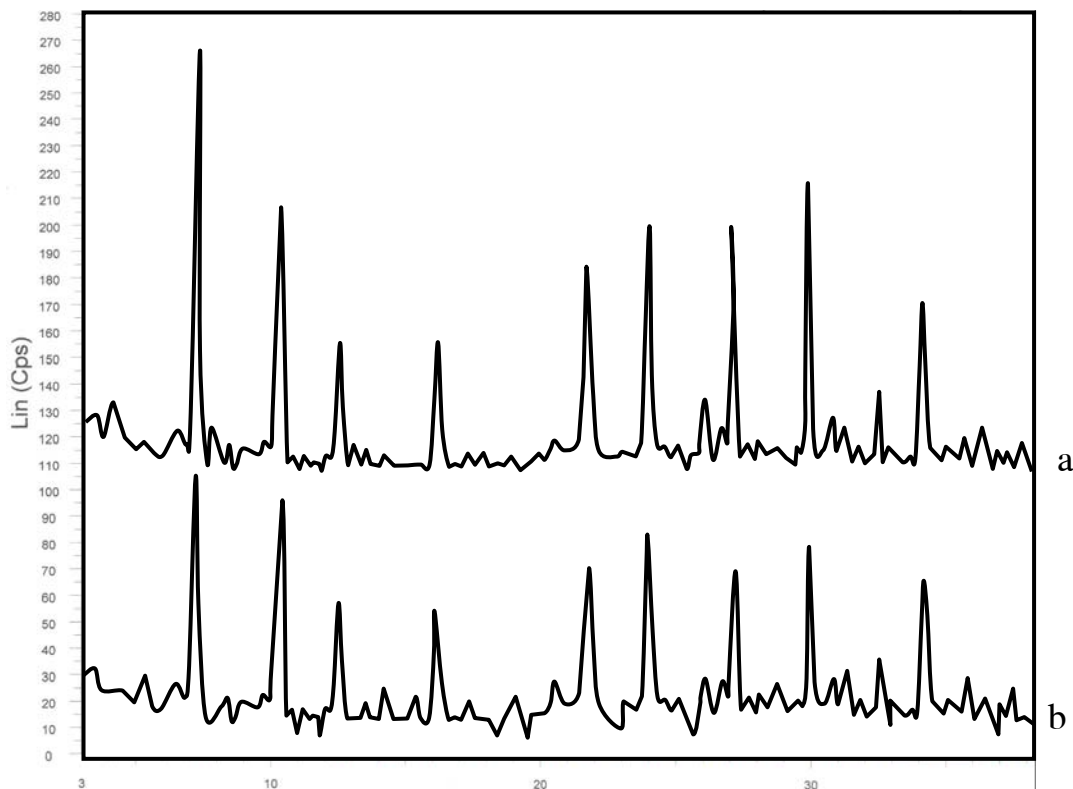
Hình 5. Phổ hồng ngoại của zeolit A trong vùng dao động mạng nung ở 300°C (1); 500°C (2) và 600°C (3)

Để xác định một cách định tính ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc và độ tinh thể của zeolit A, chúng tôi đã tiến hành đo XRD của các mẫu zeolit A nung ở các nhiệt độ khác nhau. Hình 6 trình bày sự phụ thuộc của độ tinh thể vào nhiệt độ nung.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến độ tinh thể của zeolit A

Khi nung ở nhiệt độ từ 200°C đến 400°C độ tinh thể vẫn giữ được 100%. Khi tăng nhiệt độ nung từ 400 lên 500°C bắt đầu có hiện tượng giảm độ tinh thể, song không đáng kể (2 - 3%). Tuy nhiên, khi nung ở nhiệt độ 600°C độ tinh thể của zeolit A giảm đáng kể (~30%). Sự giảm độ tinh thể của zeolit là do quá trình vô định hình hoá khi nung ở nhiệt độ cao (so sánh phổ (a) và (b) trong hình 7).



Hình 7. Phổ XRD của mẫu zeolit A nung ở 300°C (a)
và nung ở 600°C (b)

Như vậy nhiệt độ thích hợp để nung zeolit A là từ 300 - 500°C. Tuy nhiên, khi xác định hàm lượng H₂O mất do quá trình nung ở các nhiệt độ là rất khác nhau (thời gian nung là 3 giờ)(hình 4):

- Ở 300°C, 13% trọng lượng giảm (tương ứng với H₂O mất).
- Ở 500°C, 18-20% trọng lượng giảm (giá trị lý thuyết có thể đạt được).
- Ở 600°C, ~ 23% trọng lượng giảm (cao hơn giá trị lý thuyết có thể đạt được, xảy ra quá trình mất nước do phá huỷ cấu trúc).

Như vậy chỉ có ở nhiệt độ 500°C, trong thời gian 3 giờ là có thể loại bỏ hoàn toàn H₂O trong mao quản, còn ở các nhiệt độ thấp hơn 300, 400°C, H₂O vẫn còn đáng kể trong mao quản zeolit A

- Để có thể tối ưu hoá nhiệt độ và thời gian nung, chúng tôi tiến hành nung mẫu zeolit A ở các thời gian và nhiệt độ khác nhau: ở 500°C, $t = 1, 2, 3$ giờ và ở 300 và 400°C, $t = 4, 6, 8, 10, 15$ giờ.
- H₂O được loại bỏ hoàn toàn đối với mẫu nung ở 300°C, thời gian 15 giờ, và mẫu nung ở 400°C, thời gian 10 giờ.

Như kết quả đã trình bày ở trên, để loại bỏ nước triệt để trong mao quản zeolit A, đòi hỏi phải nung thời gian dài (10 - 15 giờ), nếu nung ở nhiệt độ thấp (300 - 400°C) trong khi chỉ cần 3 giờ khi nung ở 500°C. Theo chúng tôi, nung ở 500°C, thời gian 3 giờ là điều kiện tối ưu để loại bỏ triệt để H₂O trong mao quản zeolit mà vẫn giữ được cấu trúc ổn định (độ tinh thể cao: 96 - 97%) và giá thành nung thấp do thời gian nung ngắn, tiết kiệm năng lượng.

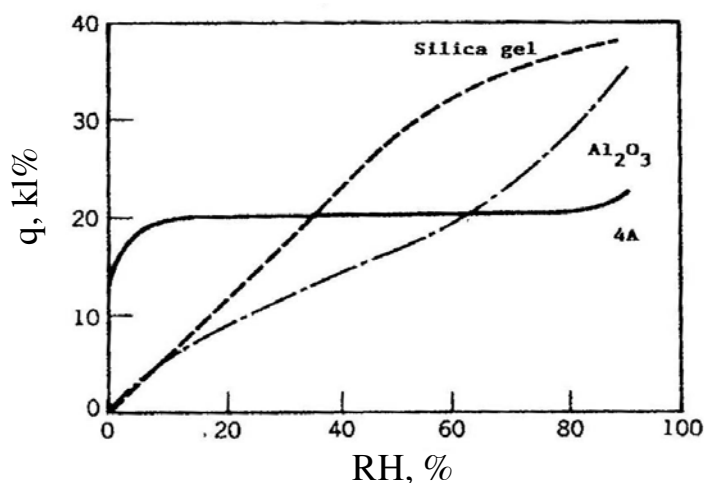
ĐỀ TÀI: “NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH XÁC ĐỊNH DUNG LƯỢNG VÀ TỐC ĐỘ HẤP PHỤ H_2O CỦA ZEOLIT”

1. Mở đầu:

Zeolit là aluminosilicat tinh thể chứa đựng bên trong nó các hốc rỗng cùng với các phân tử nước và cation. Trên bề mặt zeolit tồn tại nhóm ưa nước (hydrophilic) và kỵ nước (hydrophobic). Nói chung zeolit là vật liệu có bề mặt phân cực, ưa nước (trừ một số zeolite có tỉ số Si/Al cao), vì trên bề mặt có chứa các ion bù trừ điện tích (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ...), các nhóm Si-O-Al có mô men lưỡng cực lớn[1].

Như vật zeolit (giàu nhôm – Ví dụ zeolit A) là một vật liệu hấp phụ ưa nước, có bề mặt riêng lớn, có hệ mao quản nhỏ, cấu trúc tinh thể đồng đều, độ xốp lớn, nên hấp phụ rất mạnh các phân tử có cực, đặc biệt là đối với nước (H_2O).

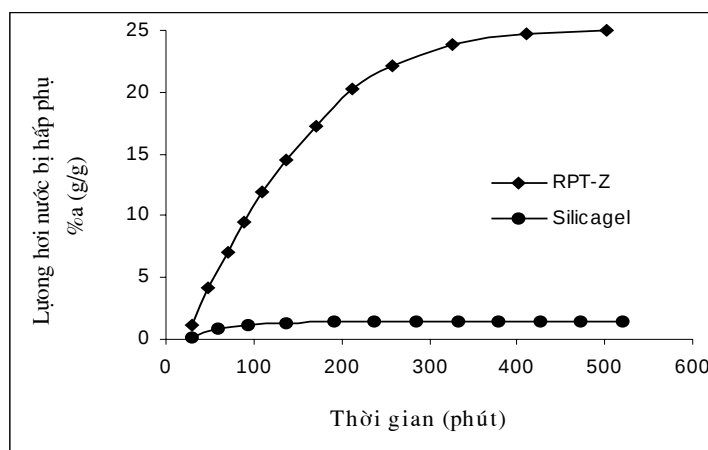
Khả năng hấp phụ và lực hấp phụ hơi nước của zeolit (4A) hơn hẳn so với silicagel và oxyt nhôm (hình 1)[2].



Hình 1: Các đường đẳng nhiệt hấp phụ H_2O trên zeolit (4A), silicagel và soxit nhôm

Từ hình 1 thấy rằng, ở độ ẩm tương đối (RH-Relative humidity) > 40-50%, dung lượng hấp phụ H_2O của silicagel và oxyt nhôm lớn hơn so với zeolit. Nhưng với $RH < 40\%$, khả năng hấp phụ nước của zeolit lớn hơn nhiều lần so với silicagel hoặc oxyt nhôm. Đặc biệt ở RH khá thấp (<10%) tức là ở đó áp suất hơi nước bão hòa rất nhỏ thì khả năng hấp phụ H_2O của zeolit vẫn cao như ở RH lớn, trong khi silicagel hoặc oxyt nhôm hầu như không có khả năng hấp phụ H_2O .

Xét về mặt động học hấp phụ, thì zeolite (4A) có tốc độ hấp phụ nhanh hơn nhiều so với silicagel (hình 2) [2].



Hình 2: Động học hấp phụ H_2O trên zeolit (4A) và Silicagel

Điều kiện hấp phụ, $P(H_2O) = 4mmHg$, $T^{\circ}C = 40^{\circ}C$

Từ hình 2 thấy rằng, ở áp suất hơi nước nhỏ ($P_{H_2O}=4mmHg$), silicagel không có khả năng hấp phụ hơi nước, trong khi zeolit có khả năng hấp phụ bão hoà chỉ sau khoảng 400 phút (6-7 giờ).

Từ những kết quả nghiên cứu trên, có thể rút ra nhận xét rằng: zeolit có khả năng hấp phụ H_2O ở độ ẩm tương đối thấp với tốc độ hấp phụ cao, lực hấp phụ mạnh. Đây là đặc điểm rất đặc trưng để nhận dạng cũng như đánh giá chất lượng của sản phẩm zeolit. Căn cứ vào nhận xét trên, chúng tôi đã nghiên cứu qui trình đơn giản, chính xác để xác định nhanh dung lượng và tốc độ hấp phụ H_2O của zeolit nhằm nhận biết, đánh giá sự thay đổi chất lượng trong quá trình tổng hợp và biến tính zeolit.

2. Thực nghiệm

1) *Phương pháp xác định tốc độ hấp phụ:* Các thiết bị gồm:

- + Một bình kín được cách nhiệt với môi trường
- + Thiết bị xác định độ ẩm và nhiệt độ
- + Cốc đựng mẫu

Thiết bị xác định độ ẩm và nhiệt độ được đặt trong bình kín. Bình kín được đưa về độ ẩm tương đối (RH) 75% ở nhiệt độ $35^{\circ}C$, sau đó đưa cốc đựng mẫu vào bình. Ghi độ ẩm trong bình liên tục 5 phút một lần cho đến khi độ ẩm tương đối giảm xuống 20%. Lượng mẫu zeolit ẩm được lấy như nhau. Nung ở $450^{\circ}C$ trong 3h, hạ nhiệt độ đến $35^{\circ}C$. Sau đó đưa vào bình đo độ ẩm. Đây là phương pháp đề xuất bởi phòng Hoá lý Bê mặt lần đầu tiên ở Việt Nam (chưa thấy các sơ đồ tương tự được công bố).

2) *Phương pháp xác định dung lượng hấp phụ*: Các thiết bị bao gồm:

- + Thiết bị gia nhiệt
- + Hệ thống khí
- + Thiết bị tạo độ ẩm với áp suất hơi nước bão hoà 4mmHg
- + Cân điện tử với sai số 0,0001

Trước tiên, một lượng mẫu xác định được nung trong dòng khí N_2 với tốc độ 2lít/giờ ở nhiệt độ $450^{\circ}C$ trong 3h để loại hết phần nước bị hấp phụ trong các mao quản zeolit.. Sau đó mẫu được xác định khối lượng ban đầu (m_d) và giữ ở $40^{\circ}C$. Tiếp theo, mẫu được cho hấp phụ bão hoà hơi nước bằng dòng khí N_2 thổi hơi nước từ thiết bị tạo độ ẩm ống. Cân lại khối lượng mẫu 60 phút một lần cho đến khi khối lượng không đổi (m_c). Dung lượng hấp phụ nước được tính theo công thức sau:

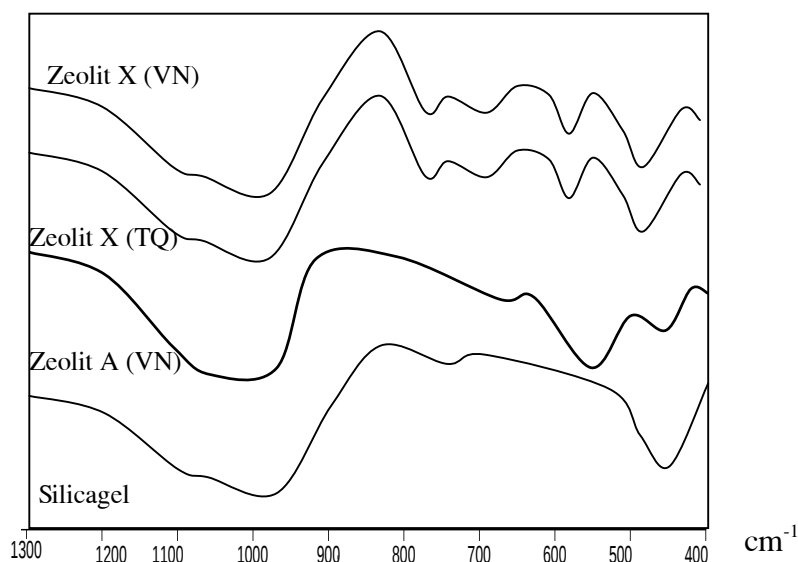
$$\text{Dung lượng (\%)} = \frac{\text{Khối lượng đầu } (m_d) - \text{Khối lượng cuối } (m_c)}{\text{Khối lượng đầu } (m_d)} \times 100\%$$

3. Các kết quả nghiên cứu

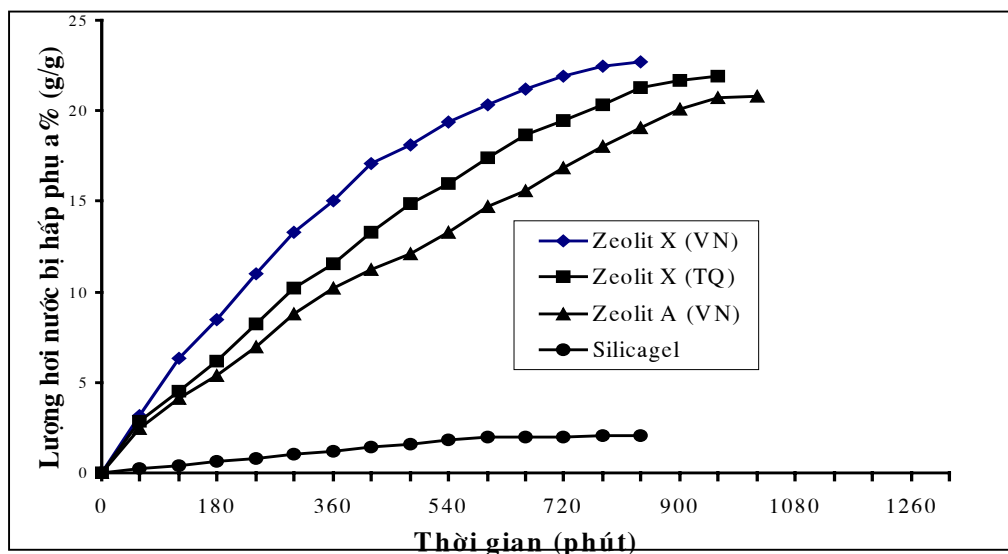
1) *Nhận dạng zeolit*:

- Phương pháp phổ hồng ngoại:

Trên hình 3 biểu diễn phổ IR của zeolite X, A. Dựa vào tỉ lệ các nhóm phổ $460cm^{-1}$ và $560cm^{-1}$ có thể phân biệt được zeolit A và X. Nếu tỉ số đám phổ $560/460 < 1$ đó là zeolit X (Việt Nam). Ngược lại, nếu tỉ số $560/460 > 1$, đây là zeolit A [1]. Từ hình này cũng dễ dàng nhận thấy rằng zeolit TQ (Trung Quốc) và zeolit VN (Việt Nam) là zeolit X. Đối với silicagel là chất vô định hình, không xuất hiện đám phổ vùng $560cm^{-1}$



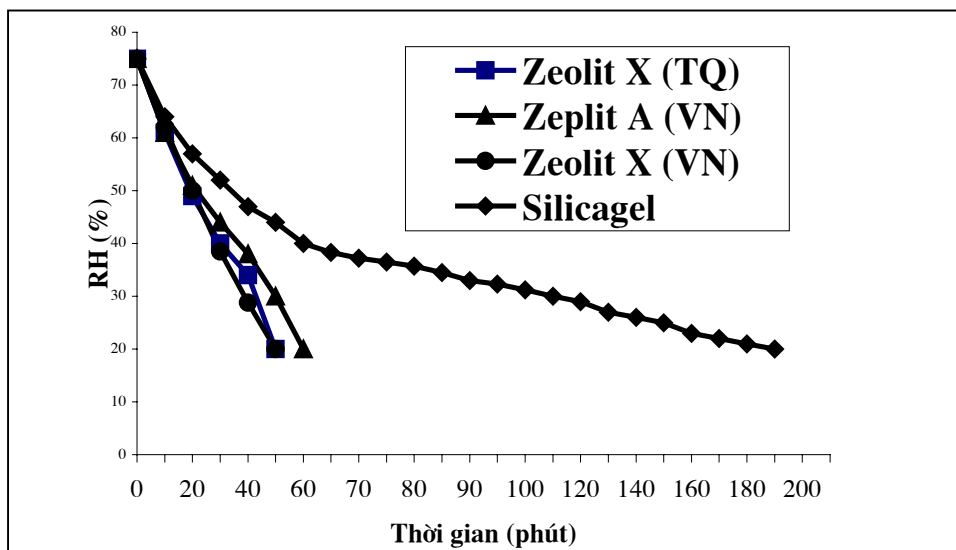
Hình 3. *Phổ IR của các mẫu*



Hình 4. Dung lượng hấp phụ của các mẫu

Dung lượng hấp phụ H_2O của các mẫu zeolit X (VN), X (TQ), A và silicagel được trình bày trên hình 4. Từ hình 4 thấy rằng, dung lượng hấp phụ của zeolite A luôn nhỏ hơn dung lượng hấp phụ của zeolite X. Như vậy ở $P_{H_2O}=4\text{mmHg}$ so sánh các zeolit A và X có cùng độ tinh thể ($\sim 100\%$), thì zeolit A luôn luôn có dung lượng hấp phụ nhỏ hơn zeolit X, trong khi dung lượng hấp phụ của silicagel gần như bằng 0. Đây là một thông số để nhận dạng zeolite so với vật liệu rắn xốp khác và phân biệt các zeolit khác nhau.

Hơn nữa, tốc độ hấp phụ hơi H_2O của các loại zeolite khác nhau là khác nhau. Từ hình 5, thấy rằng zeolite X có tốc độ hấp phụ nhanh hơn so với zeolite A, do kích thước mao quản trong zeolite X lớn hơn so với trong zeolit A.



Hình 5. Tốc độ hấp phụ của các mẫu

Để giảm độ ẩm tương đối RH từ 80% xuống 20%, zeolit X chỉ mất khoảng 40-50 phút, trong khi zeolit A phải cần thời gian dài hơn là 80 phút.

Như vậy, có thể nhận xét rằng, sử dụng phương pháp đo dung lượng hấp phụ hơi H_2O ở $P=4\text{mmHg}$ có thể nhanh chóng nhận biết và phân biệt được các loại zeolit với các vật liệu khác.

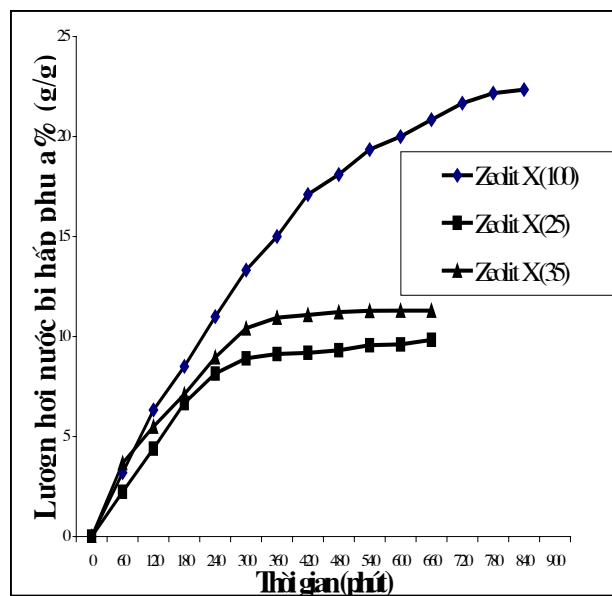
2) Đánh giá chất lượng zeolit

Như đã trình bày ở trên, zeolit tinh thể có dung lượng cũng như tốc độ hấp phụ hơi nước cao ngay cả ở áp suất hơi nước bão hoà thấp. Khi độ tinh thể trong zeolit giảm, khả năng hấp phụ nước cũng giảm. Dựa vào nhận xét này, chúng tôi đã đo dung lượng và tốc độ hấp phụ hơi H_2O theo thời gian làm việc của zeolit, nhằm đánh giá được độ bền, thời gian sống cũng như độ tinh thể của zeolit.

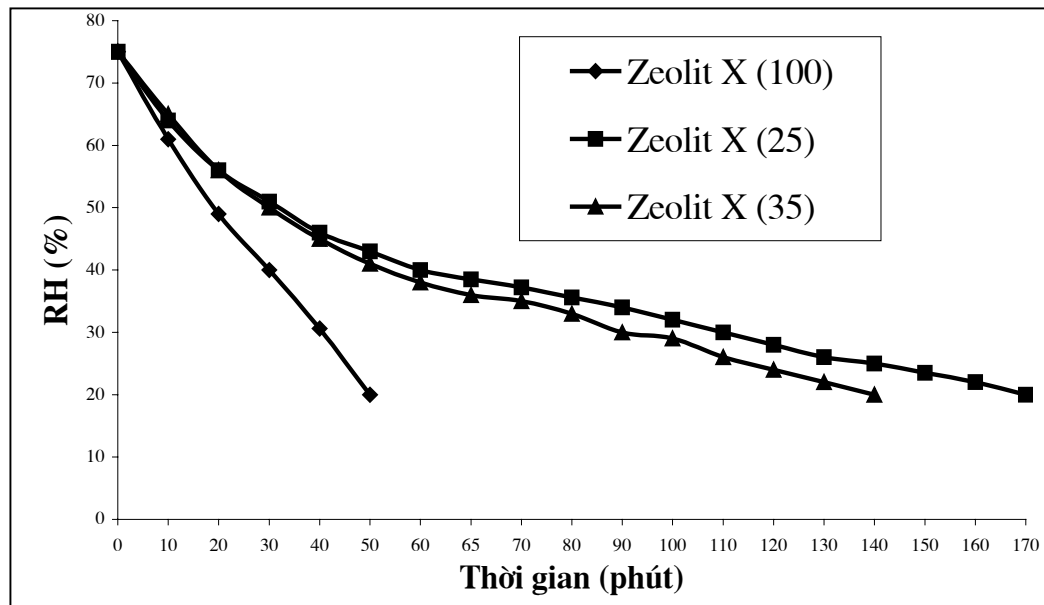
Trên hình 6, 7 thấy rằng, zeolit X (100) với độ tinh thể $\sim 100\%$ (hình 6) có dung lượng hấp phụ cao (22%) và tốc độ hấp phụ lớn (thời gian hấp phụ 60 phút). Ở các mẫu zeolit X (25) và X(35) có độ tinh thể là 25% và 35% (hình 6) thì dung lượng hấp phụ hơi H_2O giảm đi chỉ còn 11,3% và 9,7% tương ứng (hình 7). Tương tự, tốc độ hấp phụ H_2O (hình 8) cũng giảm dần theo trật tự $X(100) > X(35) > X(25)$.



Hình 6. Phổ IR của các mẫu zeolit X có độ tinh thể khác nhau



Hình 7. Dung lượng hấp phụ của các mẫu zeolit X có độ tinh thể khác nhau



Hình 8. *Tốc độ hấp phụ của các mẫu zeolit X có độ tinh thể khác nhau*

Như vậy có thể nói rằng, so sánh dung lượng và tốc độ hấp phụ H_2O của zeolit, có thể xác định bán định lượng độ tinh thể của chúng.

4. Kết luận chung:

Từ các kết quả nghiên cứu ở trên, có thể có kết luận sau:

- Đã xác định được qui trình đo dung lượng hấp phụ hơi H_2O ở áp suất hơi nước bão hoà $P=4\text{mmHg}$ đơn giản và thuận tiện
- Thiết lập qui trình xác định dung lượng với tốc độ hấp phụ hơi H_2O trên các mẫu vật liệu rắn xốp thích hợp để nhận dạng và đánh giá nhanh sản phẩm zeolit.

Tài liệu tham khảo

1. Breck. D.W. (1974). Zeolite molecular sieves. John Wiley & Sons. New York.
2. S. Knabel, Pressure swing adsorption, VCH publishers, New York, 1994

REPORT IN "FIAF 2002-SEOUL" APRIL 21-28, 2002

MỘT THẬP NIÊN KHẮC PHỤC NĂM MỐC VÀ HỘI CHỨNG GIẤM Ở VIỆN PHIM VIỆT NAM *

Ts. Ngô hiếu Chi

Tổng quát

Ở Việt nam, Viện Nghệ thuật và Lưu trữ Điện ảnh Việt nam gọi tắt là Viện phim Việt nam là cơ quan duy nhất được giao nhiệm vụ lưu trữ phim. Với hai cơ sở ở Hà nội và ở Thành phố Hồ chí Minh, Viện đang lưu giữ bộ sưu tập phim lưu trữ quốc gia có tổng cộng là khoảng 20.000 bộ phim với gần 80.000 cuốn phim. Bộ phận bảo quản phim của Viện tại Hà nội chiếm giữ một khu vực riêng trong hàng rào bảo vệ gồm có nhà kho phim, nhà tu sửa bảo dưỡng phim, nhà đặt máy rửa phim ... (khu sân, nhà kho và nhà bảo quản, nhà phục hồi).

Kho bảo quản phim tại Hà nội hiện đang lưu giữ khoảng 40.000 cuốn phim các loại, có hệ thống điều hòa trung tâm duy trì ở điều kiện nhiệt độ $T = 8-10^{\circ}\text{C}$ và độ ẩm $H = 40-45\%RH$ suốt 24 giờ trong ngày. (ống thổi gió trong kho và các máy đo T, H hiện số và tự ghi). Kho phim ở thành phố Hồ chí Minh vừa được xây dựng mới hiện đại hơn và có sức chứa tương tự (nhà 87 Điện biên phủ). Phim được thu thập về các kho này gồm đủ các chủng loại: Phim gốc Negative hình và Negative tiếng (các gian kho ở tầng 1), phim Positive để chiếu có đủ hình và tiếng, phim để nhân bản Dup positive và Dup negative (các giá phim ở kho tầng 2). Hộp đựng phim bằng nhựa do Viện tự thiết kế từ năm 1990 đảm bảo giữ phim an toàn và hộp không bị han rỉ (số lưu trữ và nhãn của hộp). Phim được xếp xếp từng chồng 10 hộp theo số lưu trữ từ nhỏ đến lớn của từng chủng loại được ghi ngay bên ngoài hộp, còn nhãn hộp ghi nhiều thông tin hơn thì được dán ở bên trong nắp hộp. Do sự chênh lệch nhiệt độ và độ ẩm của không khí ở bên trong và bên ngoài kho là khá lớn nên phim trước khi đem ra ngoài phải được lưu giữ ở phòng trung chuyển cho cân bằng trong thời gian tối thiểu là 24 giờ (xe đẩy phim từ kho tầng 2 ra phòng trung chuyển và được xếp lên giá ở đó).

Hàng ngày 15 cán bộ nhân viên của Phòng lấy phim lần lượt ra để kiểm tra, quay trở, tu sửa dán nối chúng. Với các cuốn phim bị dính bụi hay nhiễm mốc, người ta gửi chúng đi rửa sạch bằng máy rửa phim dùng bàn chải và dung môi nước hoặc bằng máy rửa phim siêu âm với dung môi perchlorua ethane (máy phục hồi và máy siêu âm).

Toàn bộ các thông tin về tình trạng kỹ thuật của phim và các hoạt động tu sửa phục hồi phim hàng ngày, hàng năm của phòng đều được truy cập và quản lý trên máy vi tính với phần mềm viết riêng cho Phòng Bảo quản phim.

Những hiểm họa

Từ khi được xây dựng và bảo quản tập trung đến nay, bộ sưu tập phim lưu trữ

* Sử dụng zeolit (RPT) và TT Hư' ly' Bê' mặt
Viện Hư' học, Viện KHCN Việt nam (trang 19).

quốc gia của Việt nam thường bị đe dọa hủy hoại bởi hai hiện tượng chính là nấm mốc và hội chứng giấm. Lý do trước hết phải kể đến là Việt nam là đất nước nằm trong vùng nhiệt đới gió mùa, khí hậu nói chung là nóng và ẩm, rất thích hợp cho sự sinh sản và phát triển của nấm mốc và hội chứng giấm. Thêm vào đó, điện ảnh Việt nam trưởng thành trong điều kiện đất nước còn nghèo nàn, trình độ kinh tế kỹ thuật còn khá thấp lại chịu cảnh chiến tranh kéo dài nên phim được bảo quản trong quá trình sản xuất và lưu trữ đều ở điều kiện khí hậu tự nhiên, không có máy điều hòa nhiệt độ trong nhiều thập kỷ. mãi tới năm 1985 mới có kho được trang bị máy điều hòa. Năm 1990 trong một cuộc quay trở kiểm tra toàn bộ phim trong kho cho thấy trên 90% phim lưu trữ đã bị nhiễm nấm mốc ở các mức độ khác nhau cùng với vài trăm cuốn phim bị chua (hình các cuốn phim bị mốc nặng, ảnh các đám mốc chụp qua kính hiển vi). Cuối năm 2000 trong đợt tìm kiếm và phân loại toàn bộ số phim chua có trong kho cho thấy đã có khoảng 4% phim lưu trữ đã bị chua (nhiễm hội chứng giấm). Trong suốt thập kỷ cuối của thế kỷ 20, các cán bộ nhân viên của Viện đã triển khai các đề tài nghiên cứu khoa học nhằm khắc phục hai nguy cơ nói trên.

Cuộc chiến chống nấm mốc trên phim

Đề tài nghiên cứu khắc phục nấm mốc được triển khai năm 1987 do kỹ sư Nguyễn xuân Hào chủ trì với sự cộng tác của Khoa Sinh vật Trường Đại học Dược khoa, Cục Kỹ thuật Bộ nội vụ và của Viện Lưu trữ phim quốc gia Tiệp khắc - Praha. Trước tiên nhóm nghiên cứu tiến hành tại trường Đại học Dược khoa Hà nội việc trồng cấy bào tử của mốc đang sinh sống trên phim lưu trữ vào môi trường thạch khoai tây rồi nuôi chúng ở nhiệt độ thích hợp là 27°C và 40°C, sau đó tiến hành phân lập và xác định các chi, loài mốc có trên mỗi chủng loại positive, negative của phim (các cốc thạch nuôi cấy mốc). Kết quả cho thấy có 5 loài thuộc 2 chi mốc đặc trưng xuất hiện trên nhiều mẫu thử nhất, đó là :

+ Bốn loài thuộc chi *Aspergillus* gồm:

- *Aspergillus Flavus*,
- *Aspergillus Niger*,
- *Aspergillus Awamori*,
- *Aspergillus Candidus* và

+ Một loài thuộc chi *Penicilium* là :

- *Penicilium Frequentans*.

Các thí nghiệm nuôi cấy rồi phân lập và xác định các chi loài mốc nói trên còn được làm lại tại Viện Lưu trữ phim quốc gia Praha - Tiệp khắc và kết quả thu được cũng trùng hợp với kết quả trên. (ảnh a. Hào, Gs. Đồng ở Praha).

Cách lấy nhiễm mốc vào phim điện ảnh được mô tả như sau. Các bào tử mốc, chính là các mầm sống nhỏ li ti của chúng bay lơ lửng trong không khí và rơi vào mọi vật, có thể là mặt gelatine của phim lưu trữ trong khi phim được lấy ra khỏi

hộp để in, chiếu hay để kiểm tra, tu sửa ... Sau đó nếu phim được bảo quản trong môi trường có nhiệt độ và độ ẩm đủ cao như điều kiện tự nhiên của khí hậu Việt nam, các bào tử mốc sẽ nảy mầm rồi lớn lên thành sợi mốc có hình ống với đường kính cỡ 1 micromet sống hoại sinh trên mặt gelatine của phim. Để dinh dưỡng, sợi mốc tiết ra các hóa chất phân hủy gọi là enzym làm hòa tan các protein của gelatine rồi hấp thụ bằng cách thẩm thấu chất hòa tan đó qua màng của sợi mốc. Quá trình dinh dưỡng trên làm mất đi một chút gelatine của phim nên đã gây nên những vết hằn hình sợi mốc trên bề mặt gelatine của phim. Nếu được dinh dưỡng tốt, sợi mốc sẽ liên tục mọc dài ra về phía trước, rồi lại phân chia thành các nhánh mọc chằng chịt tạo thành đám mốc. Để sinh sản, các sợi mốc trưởng thành cũng luôn sản sinh ra các bào tử mốc bám ở bên ngoài thành sợi mốc, đó là các hạt mầm nhỏ li ti mà khi chín già, chúng sẽ rụng ra và bay tự do trong không khí (hình các đám mốc và sợi mốc).

Nghiên cứu khắc phục các phim bị nhiễm nấm mốc, người ta phải tìm cách hủy diệt các đám mốc, đồng thời phòng ngừa sự nhiễm mốc trở lại do các bào tử mốc còn sót sẽ nảy mầm. Việc thử nghiệm các hóa chất diệt mốc, có ưu tiên chống lại 5 loài mốc đặc trưng trên phim lưu trữ của Việt nam đã nói trên được thực hiện ở Viện phim Việt nam cho thấy hai hợp chất ở dạng bột dễ bay hơi là raformaldehyd và bifenyl đạt yêu cầu tốt nhất các yêu cầu trên. Quy trình diệt và phòng chống mốc cho phim lưu trữ được kiến nghị như sau: (Gói thuốc, đặt vào hộp phim, rửa phục hồi, chuyển hộp mới, đặt thuốc dự phòng)

- Dùng giấy xốp (giấy vệ sinh) gói 1 gram bột chất diệt mốc nói trên rồi bỏ vào mỗi hộp phim nhiễm mốc 1 gói, chờ trong thời gian khoảng 20 - 30 ngày, cho đến khi các đám mốc bị diệt hết,
- Rửa các cuộn phim đã diệt mốc bằng máy rửa phim dung môi là nước hoặc hóa chất tẩy rửa, có con lăn bàn chải để loại trừ hết xác của các đám mốc cùng với các bào tử mốc,
- Thay hộp phim mới hoặc rửa thật kỹ hộp phim cũ trước khi dùng lại để tránh các sợi mốc hoặc bào tử mốc còn sót lại,
- Đặt thêm 1 gói thuốc diệt mốc vào trong hộp phim đã sạch mốc trước khi cất vào kho nhằm để phòng phim bị nhiễm mốc mới.
- Sau khi diệt mốc khoảng 5-7 năm thì nên lặp lại quá trình phòng diệt mốc đã nêu.

(hình gói thuốc, dán túi, rửa phục hồi, kiểm tra mốc trên kính hiển vi).

Qua một thập niên với 2 lần áp dụng quy trình phòng diệt mốc nói trên cho tồn bộ gần 80.000 cuộn phim lưu trữ của Viện, đến nay có thể nói là không còn một cuộn phim nào đang còn bị nhiễm nấm mốc. Vấn đề còn lại chỉ là làm sao để xóa được các vết mốc ăn lõm trên mặt gelatine, những vết mà ta thường thấy hiện lấp lánh trên màn ảnh khi chiếu các phim đã từng bị nhiễm mốc.

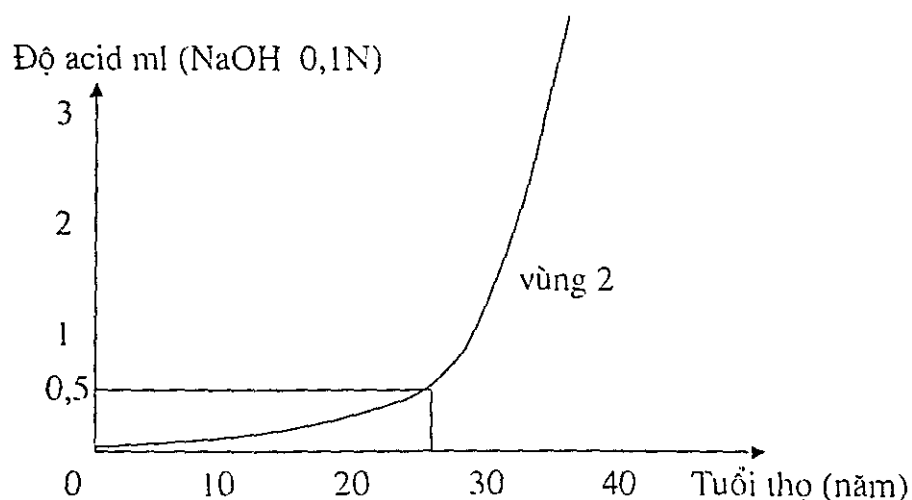
Đối phó với hội chứng giấm :

Để đối phó với tình trạng phim bị hủy hoại do Hội chứng giấm, ngay từ năm 1991 Viện phim Việt nam đã triển khai đề tài nghiên cứu nhằm tìm hiểu cơ chế của hội chứng giấm trên phim lưu trữ và tìm khả năng khắc phục nó do tiến sỹ Ngô hiếu Chi làm chủ nhiệm. Để tìm hiểu cơ chế của hiện tượng, nhóm nghiên cứu đã ngâm các mẫu phim chưa đã cắt vụn vào nước cất trong thời gian đủ lâu rồi phân tích dung dịch đó bằng các phương pháp: Chuẩn độ xút dư (đo định phân), Quang phổ hồng ngoại, Sắc ký khí, Sắc ký lỏng cao áp và Sắc ký bản mỏng (các đồ thị vẽ từ các phương pháp trên) nhằm xác định thành phần hóa học có trong dung dịch. Kết quả chỉ ra là:

1. Thành phần chính có trong dung dịch là Acid Acetic với định lượng tùy theo mức độ nhiễm Hội chứng giấm nặng hay nhẹ, khoảng từ 50 đến 400 mg/một mét phim cỡ 35 mm,
2. Trong dung dịch cũng có một số loại Acid Amine nhưng về định lượng là rất nhỏ, chỉ vài phần nghìn so với acid acetic, có thể do nấm mốc sinh sống trên phim thải ra.

Từ kết quả trên, ta có thể nói rằng hội chứng giấm là quá trình thủy phân ở nhóm acetate của phân tử cellulose triacetate (CTA) để tạo ra acid acetic dẫn đến sự phân hủy phân tử này. Hơn thế nữa, mỗi phân tử acid acetic được tạo ra do phản ứng thủy phân sẽ trở thành vật xúc tác làm thúc đẩy sự tạo ra các phân tử acid acetic mới hay nói cách khác thì đây là phản ứng tự xúc tác.

Quá trình phát triển của Hội chứng giấm là theo đồ thị sau:



Đồ thị có điểm ngoặt tại 'A' là điểm tự xúc tác ứng với thời gian sống khoảng trên 20 năm. Khi độ acid trên phim còn nhỏ và nằm ở vùng 1, trước khi đạt tới điểm A thì tốc độ tiến triển của Hội chứng giấm là rất chậm. Tuy nhiên sau khi vượt qua ngưỡng tự xúc tác A (độ acid ở vùng 2) thì tốc độ phản ứng tăng lên

ngày càng nhanh. Khi độ acid trên phim đạt tới giá trị 3 - 4ml thì nói chung phim đã phải hủy bỏ.

Ở bước thứ hai, nhóm nghiên cứu cố gắng để:

1. Phát hiện và phân loại các phim chưa có trong bộ sưu tập,
2. Loại trừ đến mức tối đa lượng giấm có trên phim nhằm kéo dài tuổi thọ của chúng.

Để phát hiện phim chua, trước hết chúng tôi dùng giấy đo độ pH, loại giấy có màu vàng và sẽ đổi màu khi đặt trong môi trường acid. Đặt một mẫu giấy nói trên vào mỗi hộp phim ở trong kho (10°C và 45%RH). Sau 24 giờ người ta mở các hộp đó ra và so sánh màu của giấy đo với màu của giấy chưa dùng. Nếu màu của chúng là giống nhau thì phim được coi như còn tốt nhưng nếu giấy đo đã bị chuyển màu thì phim được coi như đã bị chua. Bằng cách đó chúng tôi phát hiện ra số phim đang bị chua trong kho. Để phân loại phim chua chúng tôi sử dụng băng đo phim chua nhãn hiệu DANCHEK do Đan mạch sản xuất và xác định được khoảng 50% số phim trên là chua độ N°1; khoảng 35% là bị chua độ N°2 và 15% chua độ N°3. (đặt giấy đo và đọc kết quả)

Việc xử lý khử chua cho phim được thực hiện bằng phương pháp khô. Công cụ được dùng ở đây là những buồng kín được bố trí thông gió bằng hệ thống quạt điện. Hiện nay chúng tôi có hai buồng khử chua, buồng nhỏ có kích thước 1,2m dài, 0,8m rộng và 1,7m cao, xử lý một lần được 3 cuộn phim và buồng lớn có kích thước 4m dài, 3,5m rộng và 3,4m cao, xử lý mỗi lần được 18 cuộn phim. Mỗi cuộn phim cần xử lý được đỡ vào một khay gỗ có đáy bằng lưới nylon thưa và các khay này có thể xếp chồng lên nhau, đặt trong buồng thông gió rồi bật quạt điện. Thời gian xử lý cho phim chua độ N°1 là 48 giờ, còn cho phim chua độ N°2 và độ N°3 là 72 giờ. Các phép đo cho thấy sau khi xử lý, độ acid của phim giảm xuống rõ rệt. Tính đến cuối năm 2000, chúng tôi đã xử lý được trên 500 cuộn phim chua, số còn lại sẽ được xử lý tiếp trong năm 2001. (tủ hút khử chua)

Khó khăn ở đây là phim bị chua luôn kèm theo sự co ngót răng phim dẫn đến trường hợp một số cuộn phim chua nặng sau khi xử lý hết chua nhưng độ co ngót răng phim lại quá lớn đến mức không thể vận hành trên máy in hoặc máy tráng được và do đó không sử dụng được. Chúng tôi mong chờ việc tìm ra các biện pháp hóa hoặc lý để giảm bớt độ co ngót răng phim sau khi xử lý khiến cho phim trở nên có thể dùng được.

Rây phân tử, phương cách phòng ngừa

Để phòng ngừa Hội chứng giấm cho toàn bộ bộ sưu tập phim lưu trữ của Việt nam, kể cả những phim chưa bị chua, từ năm 1999 Viện phim Việt nam đã áp dụng Rây phân tử được đặt sản xuất tại Trung tâm Hóa Lý bề mặt thuộc Viện Khoa học Công nghệ Việt nam do Giáo sư Nguyễn hữu Phú chủ trì, theo tiêu chuẩn do Viện Hình Ảnh Vĩnh Cửu New York (IPI) của Mỹ đề xuất. Mỗi cuộn phim cỡ 35 mm dài 300 mét cùng với một gói nhỏ bằng giấy xấp xỉ 50 gram

Zeolite đã nung cho khô, được đặt vào một túi nilon tráng nhôm rồi hút hết không khí và dán kín lại bằng bàn dán nhiệt. Với lượng Zeolite đó, độ ẩm bên trong túi nilon sẽ đạt tới $H = 35 \pm 3\%RH$ với nhiệt độ trong kho là $T = 10^{\circ}C$ và được giữ rất ổn định không phụ thuộc vào độ ẩm bên ngoài túi. Việc áp dụng Rây phân tử nói trên cho hàng chục nghìn cuộn phim của bộ sưu tập phim lưu trữ Việt nam là tốn rất nhiều công và của nhưng hy vọng rằng ở độ ẩm thấp đến như vậy, Hội chứng giấm sẽ tiến triển rất chậm, ít gây hại cho phim.

Hà nội tháng 2 năm 2002

BÀI VIẾT CHO "FIAF - SEOUL 2002"

**BẢN THỐNG KÊ SỐ LƯỢNG SẢN PHẨM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
CỤ THỂ ĐƯỢC SỬ DỤNG**

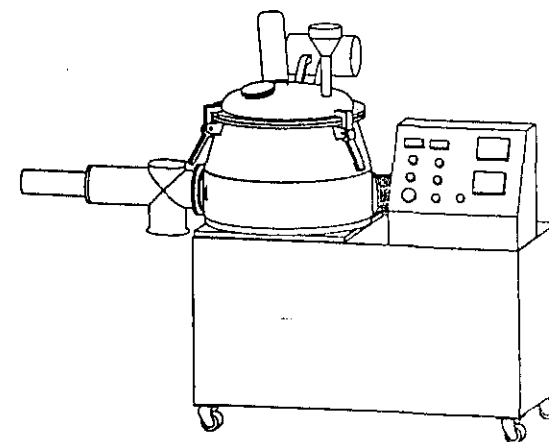
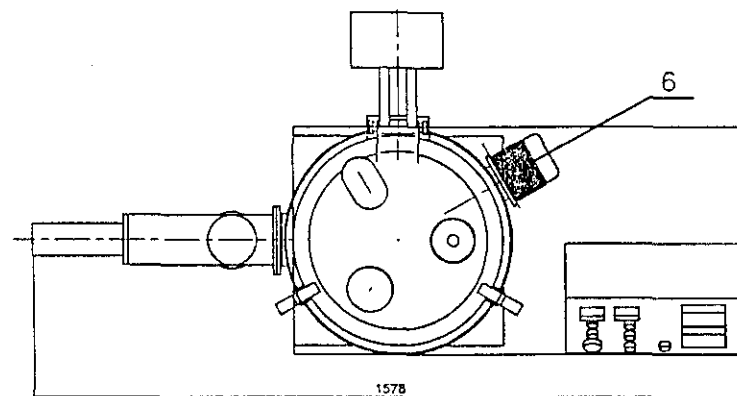
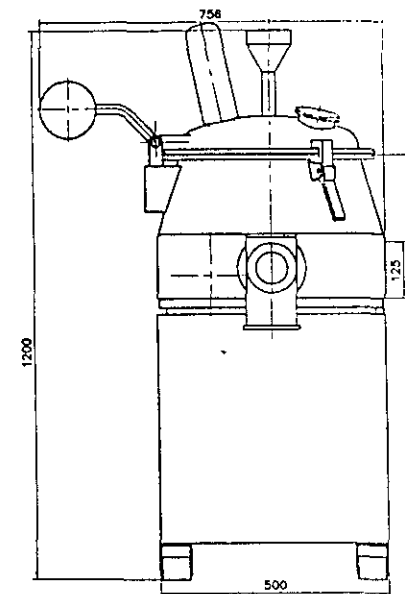
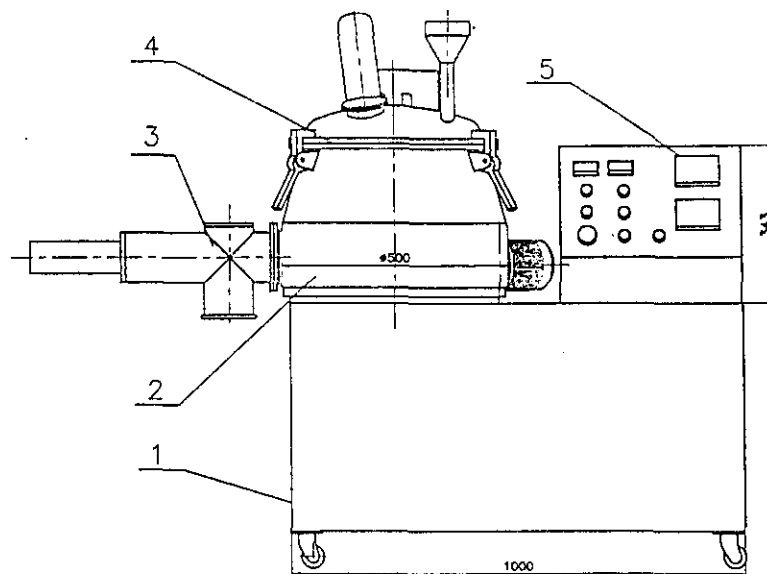
STT	Tên sản phẩm	Đơn vị đo	Số lượng	Địa chỉ sử dụng
1	Zeola dạng bột	Tấn	30	Trung tâm Công nghệ và Dịch vụ nguyên liệu khoáng Thuộc Viện Địa chất và Khoáng sản
	Zeola dạng bột	Tấn	1,0	Liên hiệp KHKT, Viện KH&CNVN
2	Zeolit dạng hạt	Tấn	0,8	Công ty khí Ninh Bình
			1,0	Công ty cổ phần Hà Thông
			1,0	Viện kỹ thuật Điện ảnh
			1,0	Viện Vật lý điện tử, Viện KH&CNVN
			0,5	Xí nghiệp khí Công nghiệp 81
			0,2	Công ty Detec, Viện KH&CNVN
			1,0	Viện Hoá học, Viện KH&CNVN
			0,5	Viện Kỹ thuật bảo hộ lao động
			0,2	Nhà máy phân đạm Hà Bắc

Chủ nhiệm đề tài


Nguyễn Hữu Phan.

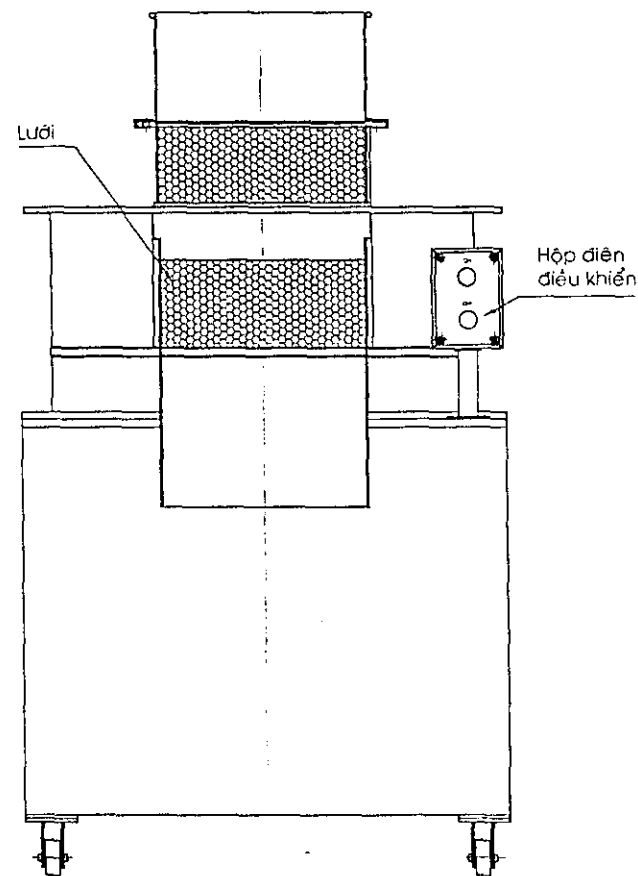
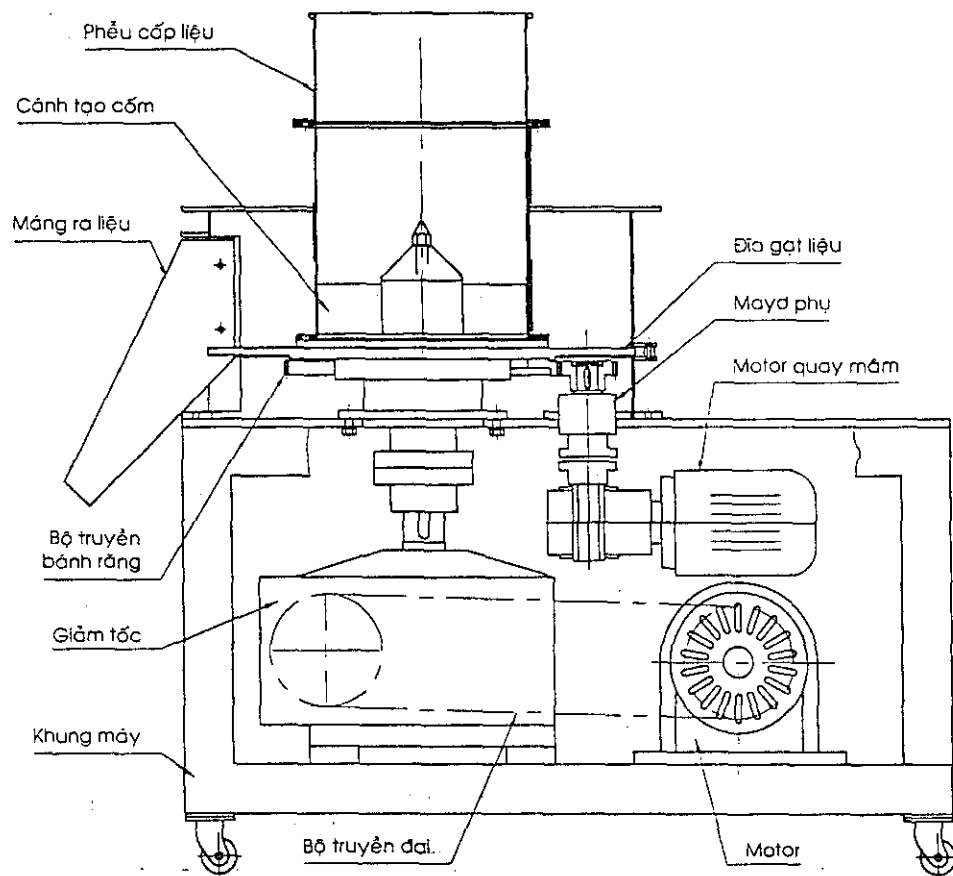
PHỤ LỤC 10

(gồm 3 thiết bị: máy trộn siêu tốc tạo hạt,
máy tạo hạt, máy vê viên)



- 1: Khung máy (V70, bao che SUS 304)
 2: Nồi trộn (SUS 304, b=10)
 3: Hộp tháo bột (SUS 304)
 4: Cụm nắp (SUS 304)
 5: Tủ điện điều khiển (SUS 304)
 6: Cụm trộn phụ (SUS 304)

				KBC-ST-20	
Trách nhiệm	Họ và tên	Ký	Ngày	Số lượng	Tỷ lệ
Đề	KS Nguyễn Tuấn Linh				
Vẽ	KS Nguyễn Công Hải		06/03/02		
Chức năng	KS Nguyễn Tuấn Linh				
Người duyệt	KS Phan Kỳ Bắc				
MÁY TRỘN SIÊU TỐC TẠO HẠT				Vật liệu	
				VIỆN CÔNG NGHỆ VÀ DỤNG CỤ CÔNG NGHỆ VÀ DỤNG CỤ CÔNG NGHỆ VÀ DỤNG CỤ	



THÔNG SỐ KỸ THUẬT:

Motor chính: 15HP

Motor phụ: 1HP

Tốc độ cánh: 30v/ph

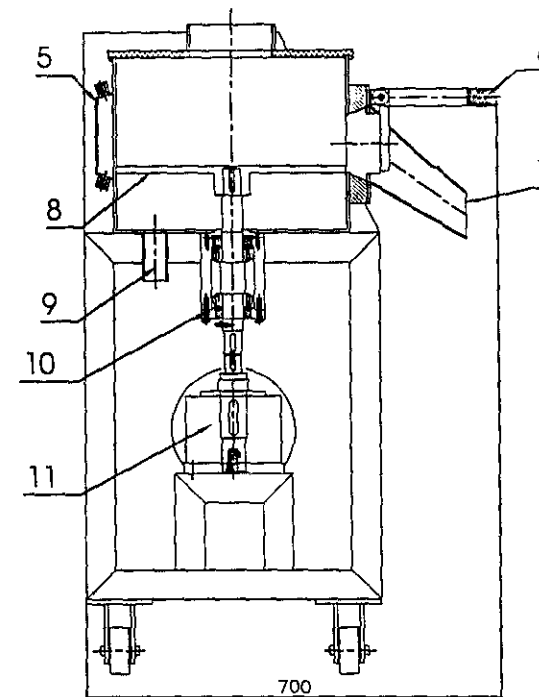
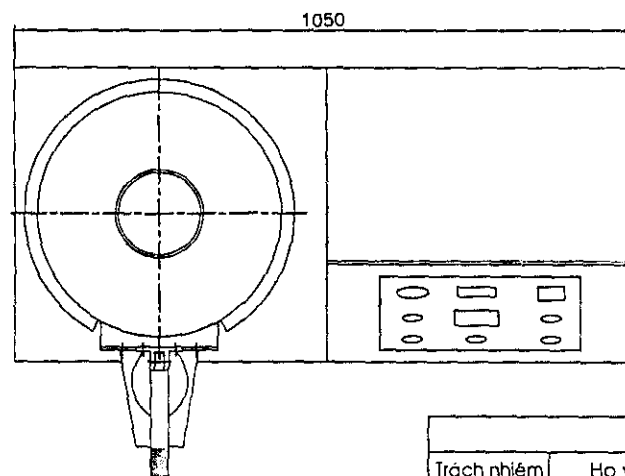
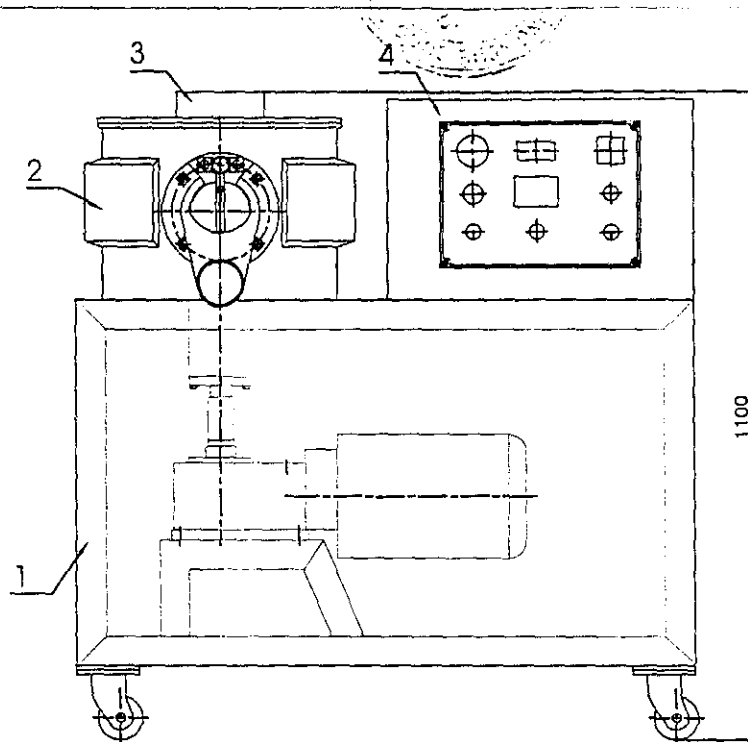
Tốc độ đĩa gạt liệu: 8v/ph

Đường kính lưới: $\Phi 600$

				KBC-TH-300	
Trách nhiệm	Họ và tên	Ký	Ngày	Số lượng	Tỷ lệ
Thiết kế & vẽ	KS Nguyễn Tuấn Anh		10/7/2021	01	1:10
Chủ trì			11/11/2021	Vật liệu SUS304	VIỆN CƠ HỌC ỨNG DỤNG XƯỞNG CƠ KHÍ CHÍNH XÁC
Duyệt					
Giám đốc	KS Phan Kỳ Đức				

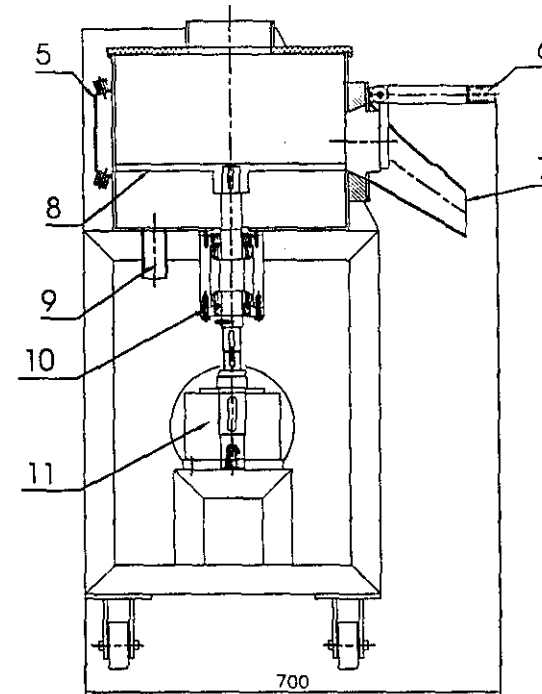
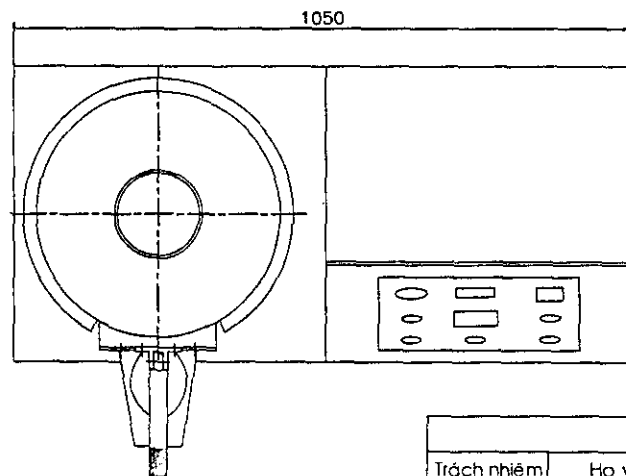
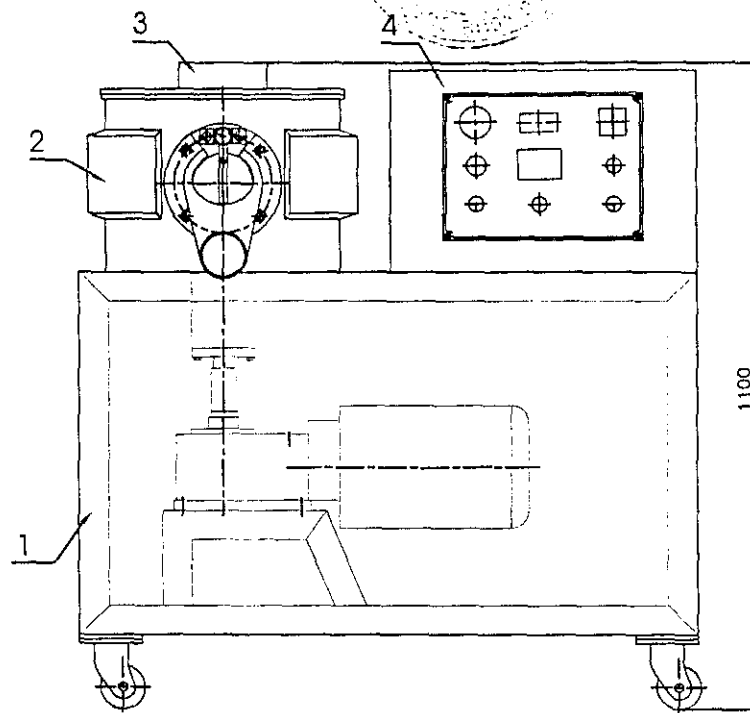
MÁY TẠO HẠT

TỔNG THỂ



- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| 1. Thân máy | 7. Ống tháo liệu |
| 2. Nồi | 8. Đĩa tạo hạt |
| 3. Nắp mica | 9. Ống tháo nước vệ sinh |
| 4. Tủ điện điều khiển | 10. Cụm truyền động |
| 5. Vỏ chứa nước | 11. Motor |
| 6. Tay gạt nắp ống tháo liệu | |

				MÁY VÊ VIÊN		KBC-VV-400	
Trách nhiệm	Họ và tên	Ký	Ngày	TỔNG THỂ		Số lượng	Tỷ
Tkế							1:
Vẽ	KS Đinh Văn Thắng		09/11/03	Vật liệu		VIỆN CƠ HỌC ỨNG DỤNG XUỐNG CƠ KHÍ CHÍNH XÁC	
Duyệt	KS Nguyễn Tuấn Linh						
Giám đốc	KS Phan Kỳ Bắc						



- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| 1. Thân máy | 7. Ống tháo liệu |
| 2. Nồi | 8. Đĩa tạo hạt |
| 3. Nắp mica | 9. Ống tháo nước vệ sinh |
| 4. Tủ điện điều khiển | 10. Cụm truyền động |
| 5. Vỏ chứa nước | 11. Motor |
| 6. Tay gạt nắp ống tháo liệu | |

				KBC-VV-400	
Trách nhiệm	Họ và tên	Ký	Ngày	Số lượng	
Tkế				Tỷ lệ	
Vẽ	KS Đinh Văn Thống		09/11/03	1 : 1	
Duyệt	KS Nguyễn Tuấn Linh				
MÁY VÊ VIÊN					
TỔNG THỂ				Vật liệu	
				VIỆN CƠ HỌC ỨNG DỤNG	
				VIỆN CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN XÁC	

DANH SÁCH CÔNG TRÌNH

1. Dang Tuyet Phuong, Nguyen Phi Hung, Hoang Vinh Thang, Nguyen Huu Phu. *Study on the synthesis of zeolites with defferent structure types*. Advances in Natuural Science, Vol. 2, No 1, p. 79-91 (2001).
2. Lê Thị Hoài Nam, Hoàng Vinh Thăng. *Nghiên cứu sự chuyển pha trong quá trình tổng hợp zeolit A*. Tạp chí Hoá học T 39, số 4 (2001).
3. Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Văn Tân, Hoàng Vinh Thăng, Nguyễn Hữu Phú. *Nghiên cứu chế tạo màng zeolit trong các quá trình tách chất*. Tạp chí Hoá học, T 40, số 3, 32-38 (2002).
4. Nguyen Van Tan, Vu Anh Tuan, Nguyen Huu Phu. *Xylene isomer separation by MFI zeolite membranes*. 8th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Hanoi, Vietnam (2003).
5. Vu Anh Tuan, Vuong Gia Thanh, Nguyen Huu Phu. *Removal of MTBE from water by adsorption using hydrophobic molecular sieves*. 8th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Hanoi, Vietnam (2003).
6. Đặng Tuyết Phương, Nguyễn Hữu Phú. *Ảnh hưởng của hàm lượng nước trong quá trình tổng hợp zeolit*. Tuyển tập các báo cáo khoa học toàn văn Hội nghị toàn quốc lần thứ 7 các đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản trong lĩnh vực hoá lý và hoá lý thuyết, tr 328 - 333 (2003).
7. Nguyễn Hữu Phú, Vũ Anh Tuấn. Báo cáo kết quả sử dụng zeolit NaA trong xử lý "hội chứng dấm" của phim điện ảnh. Hội nghị quốc tế bảo quản phim tư liệu, Hà Nội, 2004.

Chủ nhiệm đề tài


Nguyễn Hữu Phú