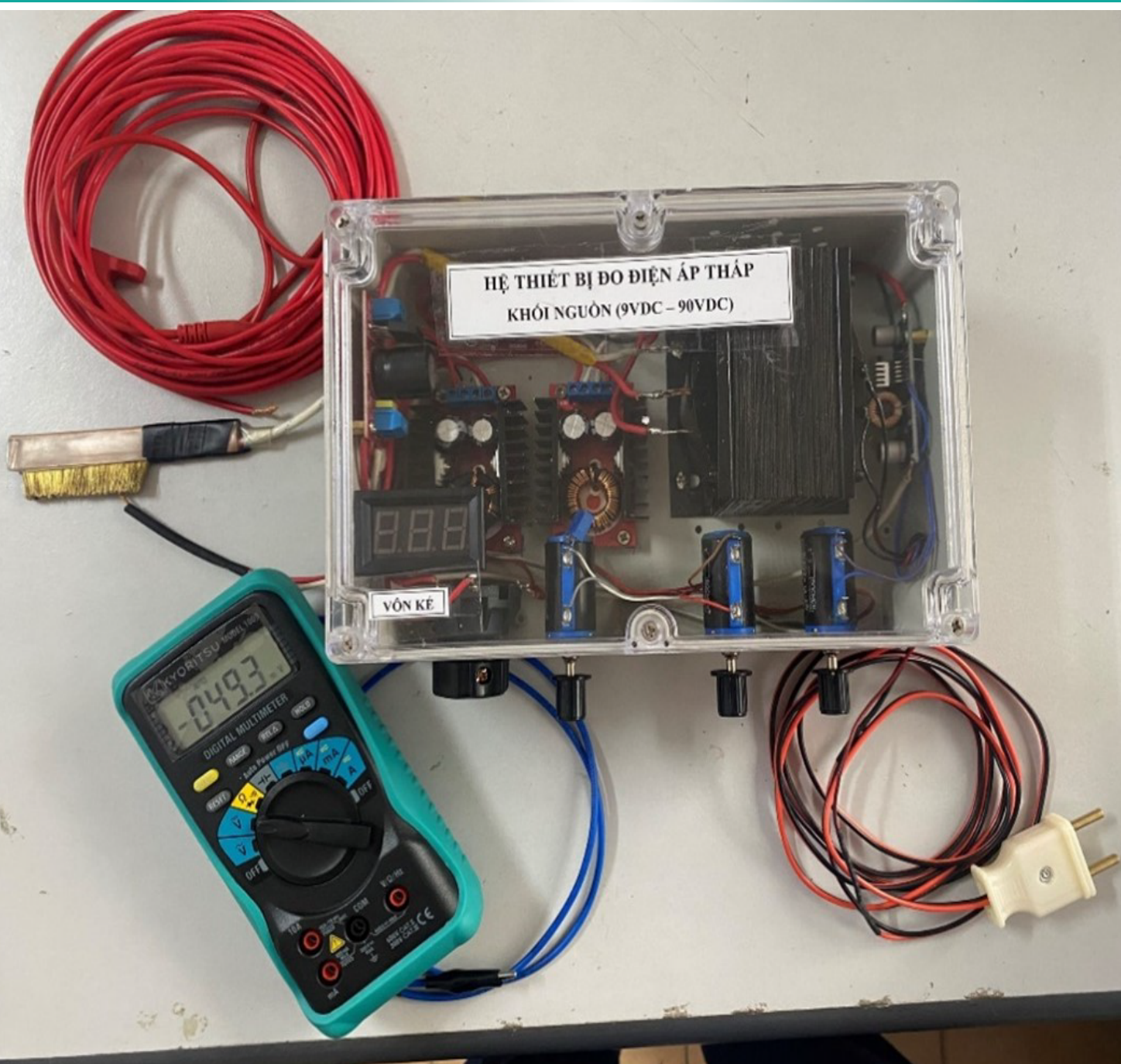


Thông tin

& Khoa học
& Công nghệ

HẠT NHÂN

VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM



VẬT LÝ, CÔNG NGHỆ HẠT NHÂN
VÀ CÁC LĨNH VỰC LIÊN QUAN

VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM

Website: <https://vinatom.gov.vn>

Email: ttkchnhn@vinatom.gov.vn



SỐ 85
12/2025



BAN BIÊN TẬP

TS. Trần Chí Thành - Trưởng ban
PGS. TS. Phan Việt Cường - Phó Trưởng ban
TS. Nguyễn Tuấn Khải - Phó Trưởng ban
ThS. Đỗ Hồng Giang - Phó Trưởng ban
TS. Hoàng Sỹ Thân - Ủy viên
ThS. Nguyễn An Trung - Ủy viên
TS. Nguyễn Hữu Quyết - Ủy viên
TS. Cao Đông Vũ - Ủy viên
TS. Lưu Xuân Đĩnh - Ủy viên
KS. Nguyễn Thành Cường - Ủy viên
KS. Bùi Quang Trí - Ủy viên
ThS. Trần Thị Bích Liên - Ủy viên
PGS.TS. Trịnh Anh Đức - Ủy viên
ThS. Đặng Thị Thu Hồng - Ủy viên

Thư ký khoa học: TS. Phạm Kim Long
Thư ký hành chính: ThS. Nguyễn Thị Thu Hà
Biên tập và trình bày: ThS. Vũ Quang Linh



Địa chỉ liên hệ:

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



THÔNG TIN KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ HẠT NHÂN

NỘI DUNG

3- Các công nghệ chế biến sâu sa khoáng Ilmenit

HOÀNG XUÂN THI, NGUYỄN HỮU ĐỨC, HOÀNG NHUẬN, CAO ĐÌNH THANH, PHẠM QUANG MINH, NGÔ VĂN TUYẾN

12- Khảo sát điều kiện điều chế hệ tiểu phân Nano Lipid chứa dịch chiết tảo Haematococcus Pluvialis và dầu cọ

VŨ NGỌC BÍCH ĐÀO, NGUYỄN MINH HIỆP, TRẦN THỊ NGỌC MAI, NGUYỄN VÕ DUY TUÂN, PHẠM HỒ THUẬT KHOA, LÊ THỊ THU THỦY, PHẠM BẢO NGỌC

20- Nghiên cứu ứng dụng kỹ thuật điện thế thấp phát hiện và xác định vị trí thấm qua lớp phủ trên nền bê tông

ĐINH QUỐC ĐẠT, NGUYỄN TIẾN PHONG, NGUYỄN XUÂN THAO, NGUYỄN ĐỨC HUYỀN

30- Nghiên cứu điều chế keo Silica làm nguyên liệu cho phân bón lá

ĐOÀN THỊ THU HIỀN, HOÀNG VĂN ĐỨC, TRẦN XUÂN VỊNH, HOÀNG THỊ TUYẾN

37- Nghiên cứu tiếp cận phương pháp phát hiện khuyết tật và bất thường trên đường ống thép áp lực cao dựa trên kỹ thuật nhớ từ kim loại

ĐẶNG CÔNG MINH, ĐẶNG NGUYỄN THẾ DUY, ĐẶNG QUỐC TRIỆU, LẠI VIẾT HẢI

47- Nghiên cứu, chế tạo module nguồn phân cực cho nhân quang điện Silicon dựa trên Arduino

LẠI VIẾT HẢI, ĐẶNG QUỐC TRIỆU, NGUYỄN THỊ MINH HIỀN

CÁC CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN SÂU SA KHOÁNG ILMENIT

Hoàng Xuân Thi
Viện Công nghệ xạ hiếm

Việt Nam có trữ lượng titan ước tính vào khoảng 1,6 triệu tấn xếp thứ 12 thế giới, nhưng ngành công nghiệp khai thác - chế biến sâu quặng titan Việt Nam sau 30 năm phát triển vẫn chưa có công nghệ chế biến sâu và cơ sở sản xuất một số sản phẩm từ khoáng sản titan như bột màu (pigment), titan xốp hay titan kim loại.

Thực hiện chủ trương của Chính phủ theo Chỉ thị Thủ tướng số 38/CT-TTg về việc tiếp tục tăng cường công tác quản lý nhà nước đối với các hoạt động thăm dò, khai thác, chế biến, sử dụng và xuất khẩu khoáng sản: bài viết này sẽ tập trung đánh giá về các công nghệ chế biến sâu titan, đặc biệt là sa khoáng ilmenit để tạo ra các sản phẩm quan trọng như xỉ titan, rutil nhân tạo, bột màu TiO_2 và titan kim loại. Qua đó đưa ra kiến nghị và đề xuất nghiên cứu phát triển công nghệ chế biến sâu sa khoáng ilmenit theo xu hướng phát triển chung của thế giới cũng như phù hợp với điều kiện đáp ứng trong nước.

1. SƠ LƯỢC VỀ TITAN

Titan (Ti) là nguyên tố kim loại phổ biến thứ 7 trong lớp vỏ trái đất, được tiêu thụ nhiều thứ 4 chỉ sau sắt (Fe), nhôm (Al) và magiê (Mg). Nhưng Ti theo truyền thống vẫn bị gọi là “kim loại hiếm” do sự phức tạp trong công nghệ sản xuất và quy mô sản xuất vẫn ở mức tương đối nhỏ. Ngoài Ti kim loại, các sản phẩm quan trọng khác của Ti là xỉ Ti, rutil tổng hợp, bột màu TiO_2 và Ti xốp.

Các khoáng vật quan trọng nhất của Ti có giá trị sản xuất trong công nghiệp là anatase, ilmenite và rutil với trữ lượng tổng là hơn 2 tỷ tấn (700 triệu tấn ilmenite). Việt nam chủ yếu chỉ có ilmenit với trữ lượng khoảng khoảng 1,6 triệu tấn xếp thứ 12 thế giới. Nền công nghiệp khai thác, tuyển quặng Ti trong nước bắt đầu từ những năm 1991 chủ yếu phục vụ xuất khẩu. Các đơn vị khai thác - tuyển đều ở quy mô nhỏ và trung bình, công nghệ

khai thác - tuyển đơn giản, hầu hết chưa có chế biến sâu. Từ sau 2016 khi chính phủ ra lệnh cấm xuất khẩu tinh quặng thì một số đơn vị mới bắt đầu quan tâm đến lĩnh vực chế biến sâu Ti.

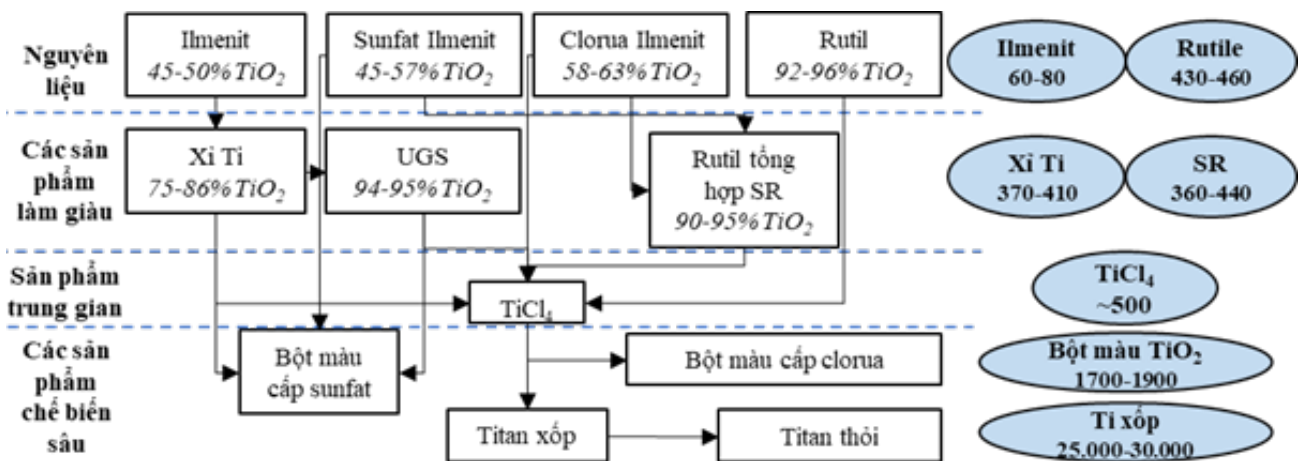
Nhìn chung qua hơn 30 năm phát triển, công nghệ chế biến sâu Ti trong nước - Trung tâm chế biến quặng sa khoáng Ti mang tầm quốc gia theo kỳ vọng của Chính phủ vẫn chưa thực hiện được. Một số sản phẩm chế biến sâu Ti như xỉ Ti và bột zircon đã được triển khai đầu tư, đi vào sản xuất nhưng chưa mang lại hiệu quả kinh tế, đặc biệt là việc chế biến sâu Ti có chi phí đầu vào lớn (điện, tiêu hao nguyên liệu, xử lý môi trường) đã tạo nên giá thành sản phẩm cao; công nghệ chưa phù hợp, thị trường tiêu thụ hạn chế nên buộc phải tạm dừng sản xuất. Thực tế cho thấy, để chế biến sâu quặng Ti đến các sản phẩm pigment, Ti kim loại, Ti xốp đòi hỏi chi phí đầu tư lớn và rất khó tiếp cận công nghệ do các Công

ty nước ngoài nắm giữ, hạn chế chuyên giao công nghệ nên khó khăn trong ngành chế biến sâu Ti ở Việt Nam. Theo cập nhật mới nhất năm 2023, chỉ mới có 1 dự án xây dựng nhà máy pigment TiO_2 Sông Bình 80.000 tấn/năm theo công nghệ sunfuric được cấp giấy chứng nhận đăng ký đầu tư năm 2021. Dự kiến xây dựng hoàn thành và đi vào hoạt động giai đoạn 1 năm 2024 và giai đoạn 2 năm 2028. Trước hiện trạng đó, lĩnh vực chế biến sâu Ti trong nước vẫn là nhu cầu cấp thiết đòi hỏi vai trò tiên phong của khoa học công nghệ. Việc lựa chọn, đầu tư nghiên cứu phát triển công nghệ chế biến sâu Ti sao cho có hiệu quả, quy mô thích hợp, mang lại hiệu quả kinh tế là yêu cầu bức thiết để xây dựng nền công nghiệp Ti

của Việt Nam phát triển bền vững.

2. CÁC CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN SÂU SA KHOÁNG ILMENIT

Trong số các quặng Ti, chỉ có sa khoáng ilmenit là được phát hiện chủ yếu tại Việt Nam, do đó trong phần này và trong cả bài báo sẽ tập trung vào các công nghệ chế biến sâu ilmenit để thu các sản phẩm hữu ích được phân làm 2 nhóm chính sau: 1) Nhóm sản phẩm Ti được làm giàu từ tinh quặng; và 2) Nhóm các sản phẩm Ti chế biến sâu. Các sản phẩm chính và chuỗi giá trị gia tăng titan được đưa ra khái quát trong Hình 1.



Hình 1. Chuỗi giá trị gia tăng trong ngành công nghiệp chế biến (USD/tấn)

2.1. Các sản phẩm titan được làm giàu

Tinh quặng ilmenit có công thức $FeTiO_3$, hàm lượng sắt trên lý thuyết cao ~50%. Để chế biến sâu thu hồi các sản phẩm Ti, cần thiết phải loại bỏ bớt sắt và làm giàu hàm lượng Ti. Hiện có 3 sản phẩm Ti được làm giàu trên thị trường là: xỉ Ti, xỉ Ti nâng cấp UGS (update Ti-slag), và rutil tổng hợp SR (Synthetic Rutil).

2.1.1. Xỉ titan

Xỉ Ti chiếm 39% thị phần nguyên liệu cho sản xuất bột màu TiO_2 thế giới[1]. Mặc dù quá trình sản xuất tiêu thụ nhiều điện năng, nhưng luyện xỉ

Ti lại có nhiều lợi thế so sản xuất rutil tổng hợp bằng con đường hóa học như: (i) Thu hồi gang là sản phẩm phụ; (ii) Có thể sử dụng ilmenite cấp thấp; (iii) Phát sinh chất thải thấp; (iv) Xi thích hợp cho cả công nghệ sunfuric và clo; và (v) Chi phí hóa chất thấp.

Xỉ Ti chia làm 2 loại chính là xỉ cấp sunfat và cấp clorua sử dụng cho sản xuất bột màu TiO_2 theo 2 quy trình tương ứng là sunfuric và clo hóa. Trong khi xỉ sunfat yêu cầu hàm lượng tạp chất Cr_2O_3 , thành phần Ti_2O_3 và pha rutil thấp; thì xỉ clorua lại yêu cầu hàm lượng tạp $CaO - MgO - SiO_2 - Al_2O_3$ thấp, kích thước hạt trong khoảng $-800 +100\mu m$,

và tỉ trọng nằm trong khoảng tỉ trọng của rutil tự nhiên – rutil tổng hợp. Cả 2 loại xỉ cũng đều có yêu cầu về hàm lượng phóng xạ U-Th thấp dưới

mức 100ppm. Các yêu cầu thành phần tạp trong xỉ clorua được đưa ra trong Bảng 1.

Bảng 1. Yêu cầu kỹ thuật tạp chất của xỉ clorua[2]

| Thành phần | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO | Cr ₂ O ₃ | V ₂ O ₅ | U+Th |
|-------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|--------------------------------|-------------------------------|-------|
| Yêu cầu (%) | <2,00 | <1,50 | <0,13 | <1,20 | <2,00 | <0,25 | <0,60 | <0,01 |

Có hai công nghệ nấu chảy trực tiếp ilmenit đã được thương mại hóa là: (i) Công nghệ luyện kim hồ quang hồ AC do QIT phát triển, được sử dụng tại nhà máy QIT ở Sorel – Canada và Richards Bay Minerals (RBM) ở Nam Phi; (ii) Nhiệt luyện hồ quang hồ DC/hồ quang plasma được phát triển bởi Mintek, sử dụng bởi Namakwa Sands Limited (NSL) và Ticor ở Nam Phi.

Công nghệ AC bị hạn chế bởi QIT và RBM, do đó không được phép cung cấp cho đối thủ cạnh tranh tiềm năng. Công nghệ DC có sẵn nhưng bị quyết vận hành lại do hai nhà sản xuất NSL và Ticor nắm giữ. Chỉ một số ít các công ty có thể cung cấp công nghệ là: (i) Titaco (công ty con của Bateman): DC; và (ii) Outokumpu: AC, DC.

Một biến thể của công nghệ AC là kết hợp quy trình tiền khử trước khi luyện xỉ Ti được áp dụng tại TTI (Tinfos Titan and Iron), Na Uy. Biến thể này có nhiều ưu điểm như tiết kiệm năng lượng, nâng cao năng suất, tăng hiệu quả thu hồi Fe, V, Ti, Cr... Tuy nhiên nhược điểm của biến thể này là phải sử dụng than có hàm lượng tro thấp để tránh nhiễm tạp xỉ Ti do tro than sau giai đoạn tiền khử không thể loại bỏ thông qua tuyển từ hoặc sàng.

2.1.2. Xỉ titan nâng cấp UGS (upgrade Ti-slag)

UGS là sản phẩm nâng cấp từ xỉ Ti bằng cách hòa tách xỉ bằng axit HCl đậm đặc ở điều kiện nhiệt độ - áp suất cao[3, 4]. UGS có hàm lượng TiO₂ 94-95%, tạp CaO, MgO và nhân phóng xạ thấp. UGS đặc biệt phù hợp cho lò clo hóa tầng sôi và

có thể thay thế nguyên liệu rutil tự nhiên cho quá trình sản xuất bột màu TiO₂ và Ti kim loại. Đây là sản phẩm xỉ đặc trưng của khu phức hợp RIO Tinto từ RTFT trong Sorel-Tracy, Canada.

2.1.3. Rutil tổng hợp SR (Synthetic Rutile)

Rutil tự nhiên có hàm lượng TiO₂ cao 92 – 96%, thường được sử dụng để sản xuất Bột màu TiO₂ hoặc Ti xốp. Tuy nhiên nguồn cung rutil tự nhiên là khá hạn chế, do đó cần phải bổ sung nguồn cung bằng rutil tổng hợp. Cho đến nay, chỉ có 2 quy trình luyện kim có tầm quan trọng trong thương mại đó là quy trình Becher và quy trình Benelite. Một số quy trình khác cũng đã được phát triển thay thế, nhưng chủ yếu dựa trên 1 trong 2 quy trình trên.

Quy trình Becher

Quy trình Becher được sử dụng tại Iluka và Tronox. Iluka vận hành 1 lò quay 200.000 tấn/năm ở Bắc Capel – Tây Úc; 1 lò quay khác cũng ở Bắc Capel và 2 lò ở Narngulu – Tây Úc đều không hoạt động trong 2009-2010 do thiếu cát ilmenit thích hợp. Tronox vận hành một nhà máy khác là Chandala – Tây Úc với 1 lò quay công suất 220.000 tấn/năm. Quy trình Becher có ưu điểm là cho phép nguồn cung ilmenite tự nhiên cấp thấp đa dạng, tuy nhiên nhiều bước chuyển đổi và hòa tách sắt. Ngoài ra còn tiêu thụ lớn năng lượng và thải CO₂ cao[5, 6].

Quy trình Benelite/BCA

Quy trình Benelite đơn giản hơn quy trình Becher

do chỉ yêu cầu chuyển đổi sắt 1 bước đơn giản. Tuy nhiên có nhược điểm là cần yêu cầu nguồn cấp quặng ilmenite hạn chế, và đặc biệt là chi phí cao do quá trình tái sinh/thu hồi axit. Vì lý do này, Kerr-McGee (KMC) đã đóng cửa nhà máy Benilite lớn nhất tại Hoa Kỳ năm 2003 (140.000 tấn/năm). TOR Minerals đang vận hành một nhà máy Benilite 50.000 tấn/năm ở Malaysia cũng đã ngừng hoạt động vào năm 2015 có thể vì những lý do tương tự.

Tại Ấn Độ, có 2/4 cơ sở sản xuất rutil tổng hợp theo quy trình Benilite là Kerala Minerals and Metals Ltd. (KMML) và IREL (OSCOM). Hai cơ sở còn lại sử dụng quy trình Wah-Chang (biến thể của Benilite) là Cochin Minerals & Rutile Ltd. (CMRL) và Dhrangadra Chemicals Work (DCW) Ltd.. CMRL có kế hoạch xây dựng bộ phận thu hồi FeCl_3 24.000tấn/năm và FeCl_2 72.000tấn/năm; trong khi đó DCW dự kiến lắp đặt cơ sở sản xuất sản phẩm phụ Fe_2O_3 từ nước thải.

2.2. Sản phẩm titan chế biến sâu: bột màu titan dioxit (TiO_2 pigment)

Titan dioxit (TiO_2) là sản phẩm có sản lượng lớn nhất, tiêu thụ trên 80% sản lượng khai thác tài nguyên Ti và trên 90% sản lượng khai thác tài nguyên ilmenit[7]. Theo giá trị sản xuất hàng năm, TiO_2 là hóa chất quan trọng thứ 3 ở các nước công nghiệp tiên tiến, chỉ sau amoniac (NH_3) và axit photphoric (H_3PO_4). TiO_2 là một loại sắc tố vô cơ màu trắng quan trọng trong ngành công nghiệp sơn, nhựa, giấy, sợi hóa học, que hàn, gốm sứ và luyện kim. Hiện tại chỉ mới có 2 công nghệ sản xuất truyền thống đã được thương mại hóa là công nghệ sunfuric và clo hóa. Ngoài ra, thế giới cũng đã phát triển 3 công nghệ mới tiềm năng thuộc nhóm clorua hóa là Altair, Argex, và rang phân hủy kiềm xỉ titan ARTS (alkaline roasting of titanium slag). Tại Liên bang Nga cũng đang phát triển một nhóm các công nghệ đột phá

theo hướng florua hóa sẽ được đề cập riêng trong mục 3.

2.2.1. Các công nghệ sản xuất truyền thống

Hiện tại có 2 công nghệ đang được thương mại hóa để sản xuất bột màu TiO_2 là công nghệ sunfuric và clo hóa. Công nghệ sunfuric có hạn chế lớn như chi phí vận hành cao và thải lớn (sản xuất 1 tấn TiO_2 tạo ra 10 tấn axit sunfuric thủy phân và 60 tấn nước thải ô nhiễm). Tuy nhiên công nghệ này cũng có nhiều ưu điểm như quy trình công nghệ đơn giản, chi phí đầu tư thấp, dễ dàng lựa chọn nguyên liệu đầu vào và sản phẩm TiO_2 có thể chuyển đổi linh hoạt giữa 2 dạng rutil-anatase tùy theo yêu cầu.

Công nghệ clo có mức vốn đầu tư nhà máy cao hơn sunfuric ~1,7 lần, nhưng sản phẩm TiO_2 pigment có chất lượng màu vượt trội. Tuy nhiên, công nghệ này cũng có nhiều hạn chế khác đó là: 1) Phát thải lượng lớn khí nhà kính CO_2 ; 2) Chi phí đầu tư lớn; 3) Quy trình quản lý khó khăn; 4) Thiếu bí quyết công nghệ (know-how); và 5) Không có sự lựa chọn linh hoạt trong việc lựa chọn nguyên liệu ban đầu.

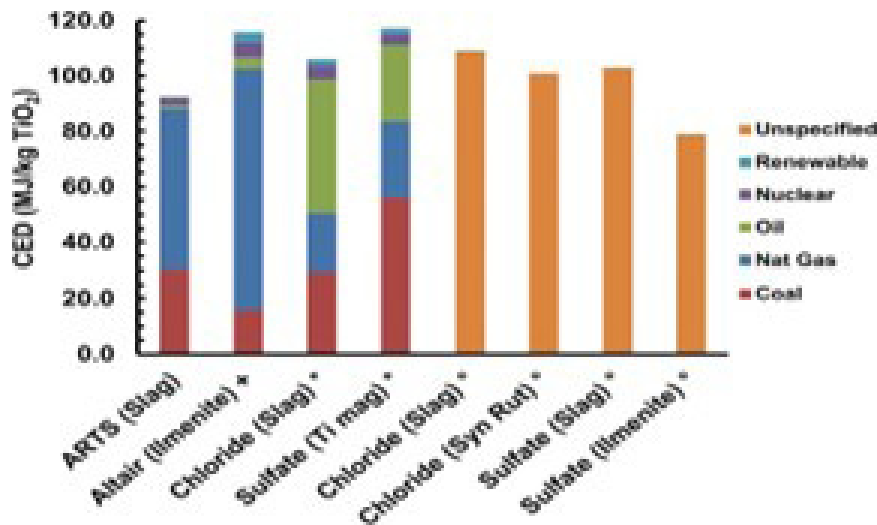
2.2.2. Các công nghệ mới tiềm năng (Altair, Argex, ARTS)

Các công nghệ Altair, Argex và ARTS là 3 công nghệ mới tiềm năng của thế giới. Công nghệ Altair yêu cầu năng lượng và phát thải khí metan cao, nhưng nhìn chung có tác động đến môi trường thấp hơn 2 công nghệ sunfat và clorua truyền thống. Mặt khác, axit clohidric đã sử dụng có thể được tái sinh; sắt thải dưới dạng oxit sắt có thể tái sử dụng; và có thể sử dụng nguyên liệu đầu vào đa dạng là ilmenite và xỉ Ti. Do đó, theo đánh giá của các nhà phát triển, công nghệ này đang thu hút sự quan tâm chú ý và đầu tư của nhiều công ty-doanh nghiệp[8]. Công nghệ Argex[9] tương tự là dạng sửa đổi dựa trên Altair.

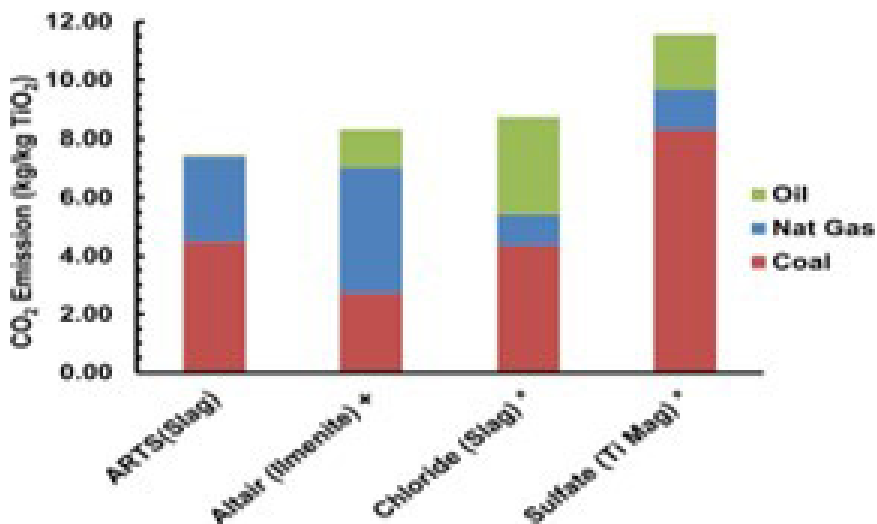
Công nghệ ARTS (alkaline roasting of titanium slag)[10-12] được Bộ Năng lượng Hoa Kỳ (USDE) và Cục Năng lượng Tiết kiệm và Năng lượng Tái tạo tài trợ. Các ưu điểm của ARTS là có thể tái chế - tái sử dụng kiềm, axit và thải ra lượng nhỏ oxit sắt có thể bán được (zero thải).

So sánh tiêu thụ năng lượng (Hình 2) và phát thải CO₂ (Hình 3) của các công nghệ mới với truyền thống cho thấy: (i) Về mặt năng lượng: Công

nghệ ARTS mới (92,6 MJ/kg TiO₂) tiêu thụ thấp hơn 10-15% so với công nghệ sunfat và clorua đi từ nguyên liệu xi Ti; thấp hơn 20% so với công nghệ Altair; lớn hơn 17% so với công nghệ sunfat sử dụng nguyên liệu ilmenite truyền thống; (ii) Về phát thải CO₂: Công nghệ ARTS (7,47 kg CO₂/kg TiO₂), thấp hơn ~10- 15% so với công nghệ Altair và clo hóa; và ~30% so với công nghệ sunphat truyền thống.



Hình 2. Năng lượng sản xuất MJ/kg TiO₂ từ công nghệ ARTS [13-15]



Hình 3. Phát thải CO₂ từ công nghệ ARTS [13, 14]

2.3. Sản phẩm titan chế biến sâu: titan kim loại

Sản xuất Ti kim loại là một quá trình phức tạp, đòi hỏi sản xuất qua 3 sản phẩm trung gian là tetrachlorua titan (TiCl₄), Ti xốp hay còn gọi là Ti

kim loại sơ cấp; và Ti thỏi.

2.3.1. Tetrachlorua titan (TiCl₄)

TiCl₄ là tiền chất quan trọng nhất để sản xuất Ti

kim loại theo quy trình Kroll và Hunter. Mặc dù sản xuất $TiCl_4$ không phải là nhiệm vụ dễ dàng, nhưng nó vẫn là tiền chất hiệu quả nhất về chi phí để sản xuất Ti kim loại chất lượng cao. Có 2 công nghệ được sử dụng để sản xuất $TiCl_4$ là clo hóa tầng sôi được sử dụng tại các nước Nhật Bản, Hoa Kỳ, Ấn Độ; và clo hóa muối nóng chảy được sử dụng tại Nga, Kazakhstan, Ukraina. Tại Trung Quốc, cả 2 công nghệ clo hóa tầng sôi và muối nóng chảy đều được sử dụng.

Công nghệ clo hóa tầng sôi đã thương mại hóa, nhưng bí quyết công nghệ chỉ được sở hữu bởi số ít các nhà sản xuất bột màu và Ti xốp. Công nghệ clo hóa muối nóng chảy thải ra lượng lớn chất thải (~ 250 kg/tấn $TiCl_4$) dưới dạng $FeCl_2$, $MnCl_2$, SiO_2 ... Tuy nhiên các ưu điểm chính có thể kể đến như khả năng thích nghi với nguyên liệu chứa nhiều canxi và magiê, trái ngược với công nghệ clo hóa lò tầng sôi.

$TiCl_4$ sau clo hóa ở dạng thô có chứa nhiều tạp chất như clorua sắt, vanadi, silic, ...; bụi rutile, cacbon chưa phản ứng; và các khí clo chưa phản ứng, phosgene, CO_2 , CO ... Công nghệ chính được sử dụng để tinh chế $TiCl_4$ là chưng cất phân đoạn dựa trên nhiệt độ sôi chênh lệch của các tạp clorua với $TiCl_4$. Một số tạp chất clorua khác như $AlCl_3$, $VOCl_3$ có nhiệt độ nóng chảy gần $TiCl_4$ sẽ được xử lý hóa học để loại bỏ. Ví dụ sử dụng lượng nhỏ hơi nước để loại $AlCl_3$; khử $VOCl_3$ về dạng không tan trong $TiCl_4$ bằng dầu khoáng, dầu thực vật, hoặc bột đồng, H_2S ... Cuối cùng $TiCl_4$ được tinh chế trong máy phân đoạn đến độ tinh khiết cao (99,99% trọng lượng), đạt yêu cầu của nhà sản xuất Ti chất lượng cao. Theo hiệp hội các nhà sản xuất TiO_2 thế giới, hàm lượng tối đa của các tạp chất Fe, Si, Sn và V trong $TiCl_4$ thương mại lần lượt là 10, 40, 450 và 10ppm[16].

2.3.2. Ti xốp (Ti kim loại sơ cấp)

Ti xốp thương mại đều được sản xuất theo quy

trình Kroll, ngoại trừ một phần nhỏ đòi hỏi độ tinh khiết cao cho sản xuất các linh kiện điện tử. Quy trình Kroll bao gồm quá trình khử tetraclorua titan ($TiCl_4$) bằng magie (Mg) và chưng cất chân không Ti xốp để loại bỏ tạp chất. Quy trình Hunter sử dụng tác nhân khử là natri (Na), chỉ được sử dụng trong sản xuất hạn chế Ti xốp cho các ứng dụng điện tử yêu cầu độ tinh khiết cao. Tại Hoa Kỳ, có 3 cơ sở sản xuất Ti kim loại là: PCC/ Timet; Allegheny Technologies (ATI) (Hiện không hoạt động); và Honeywell Electronic Materials. Cả hai cơ sở PCC và ATI đều là những cơ sở sản xuất quy mô lớn theo quy trình Kroll, trong khi cơ sở của Honeywell sản xuất kim loại cho các ứng dụng điện tử theo quy trình Hunter có công suất thấp hơn nhiều.

Các quy trình nhiệt hóa và điện hóa khác cho thấy nhiều hứa hẹn nhưng chưa được phát triển đến mức được phân loại là quy trình thương mại. Tuy nhiên, không thể phủ nhận rằng việc nghiên cứu phát triển các quy trình mới đã góp phần xây dựng nhiều nền tảng khoa học kỹ thuật quan trọng.

2.3.3. Titan thỏi (ingot)

Trong công nghiệp có 2 công nghệ nấu chảy Ti xốp đã được thương mại hóa là: (i) Nấu chảy lại bằng hồ quang chân không điện cực tiêu hao VAR (vacuum arc remelting); và (ii) Tinh chế lò ngụy bằng chùm tia điện tử (EBCHR). Công nghệ VAR chiếm một vị trí quan trọng trong quá trình nấu chảy Ti xốp. Trong khi đó, EBCHR có khả năng loại bỏ các bao thể mật độ cao HDIs (high-density inclusions) và mật độ thấp LDIs (low-density inclusions); do đó ngày càng thu hút đầu tư mới trong các lĩnh vực quan trọng như lò phản ứng hạt nhân, bộ phận máy bay, tái chế phế liệu Ti...

3. CÔNG NGHỆ FLO

Công nghệ thông qua con đường florua hóa về

cơ bản có thể trở thành một hướng đi mới để chế biến sâu Ti. Công nghệ này đã được sử dụng trong ngành công nghiệp hạt nhân để sản xuất urani hexaflorua (UF_6) và một số lĩnh vực kim loại màu khác tại Nga. Sự phát triển ban đầu của công nghệ này gắn liền với việc sử dụng các tác nhân như khí flo (F_2), khí hydro florua (HF) và dung dịch axit flohydric. Gần đây, các nhóm nghiên cứu đã chú ý nhiều hơn đến các hợp chất muối amoni florua như NH_4F và NH_4HF_2 [17]. Ưu điểm của các hợp chất này là trạng thái kết tinh trơ - ổn định ở điều kiện môi trường làm giảm thiểu các nguy cơ mất an toàn. Đặc biệt chúng có khả năng phản ứng cao hơn cả 2 tác nhân HF khí hay axit HF khi ở trạng thái nóng chảy ($126^\circ C$) và sôi ($238^\circ C$).

Công nghệ flo hiện tại đang có 2 hướng chính đang được nghiên cứu phát triển ở quy mô phòng thí nghiệm [18] là: 1) Flo ướt: dựa trên khả năng hòa tan của các florua trong dung dịch nước để tách loại tạp khỏi dung dịch TiF_4 . Dung dịch TiF_4 sạch sau đó sử dụng để sản xuất TiO_2 ; và 2) Flo khô: dựa trên khả năng thăng hoa của các hợp chất florua để tách loại tạp chất florua ra khỏi TiF_4 . Sản phẩm TiF_4 sau đó được sử dụng để sản xuất TiO_2 và Ti kim loại bột;

3.1.1. Hướng công nghệ flo chế biến ilmenit sử dụng tác nhân NH_4F (flo ướt)

Hướng công nghệ này đã được phát triển cơ sở hóa lý và sơ đồ công nghệ bởi Viện Địa chất và Quản lý Tự nhiên – Phân Viện Viễn Đông của Viện Hàn lâm Khoa học Nga. Hướng công nghệ này được đánh giá là không chất thải, chấp nhận được về mặt sinh thái để xử lý tinh quặng ilmenit để tạo bột màu titan dioxit và oxit sắt. Sản phẩm TiO_2 vượt trội so với TiO_2 từ phương pháp khác về khả năng chống lại tác động của bức xạ cực tím. Các tính toán gần đúng về chi phí sản xuất một tấn bột màu TiO_2 theo công nghệ này chưa

đến một nửa so với mức trung bình của thế giới. Các vấn đề về vật liệu, thiết bị đã được lựa chọn và hành vi của chúng trong môi trường florua đã được nghiên cứu. Tuy nhiên, nhược điểm hiện tại của hướng công nghệ này là mới triển khai ở quy mô phòng thí nghiệm, chưa có hệ thiết bị công nghệ và dữ liệu sản xuất thử nghiệm.

3.1.2. Hướng công nghệ flo chế biến ilmenit sử dụng tác nhân NH_4HF_2 (flo khô)

Hướng công nghệ này đang được trường Vật lý Kỹ thuật Tomsk (CHLB Nga) triển khai ở quy mô pilot công suất 10 tấn/năm và đang tư vấn thiết kế xây dựng nhà máy 100.000 tấn/năm. Công nghệ này cũng đã được Rosatom phê duyệt dự án của Công ty Cổ phần Nhà máy Hóa chất Siberia để tạo ra một cơ sở sản xuất TiO_2 công suất 20.000 tấn/năm. Công nghệ được đề xuất có thể được phát triển thành công và tiếp tục được sử dụng để xử lý tinh quặng ilmenit (giả rutil) từ quặng Ti tại mỏ Pizhma, Nga [18].

4. KIẾN NGHỊ VÀ ĐỀ XUẤT

- Tài nguyên Ti Việt Nam có trữ lượng rất lớn, tồn tại chủ yếu ở dạng sa khoáng ilmenit. Tuy nhiên nguồn tài nguyên này vẫn là có hạn và không thể tái sinh, do đó cần đầu tư nghiên cứu – phát triển công nghệ chế biến sâu phù hợp để tiến tới sản xuất các sản phẩm có ích phục vụ thị trường trong nước và xuất khẩu;
- Đầu tư nghiên cứu phát triển lâu dài cần có lộ trình, mục tiêu cụ thể cho từng giai đoạn. Mục đích cuối cùng là xây dựng nền công nghiệp khai thác chế biến Ti hiệu quả-bền vững, phục vụ lợi ích quốc gia;
- Lựa chọn hướng công nghệ phù hợp để đầu tư nghiên cứu phát triển phù hợp với điều kiện tài chính và hỗ trợ kỹ thuật trong nước. Bên cạnh đó, cần thúc đẩy hợp tác quốc tế với những quốc

gia có nền công nghiệp chế biến sâu Ti tiên tiến, có khả năng giúp đỡ Việt Nam như Nga, Ấn Độ, ... để đẩy nhanh tiến trình nghiên cứu phát triển; Khoa học công nghệ trong nước cũng cần phải nỗ lực nghiên cứu – phát triển để dần làm chủ công nghệ và đạt tới trình độ có thể tiếp nhận chuyển giao công nghệ, thậm chí có thể là “chìa khóa trao tay” với nhiều quy mô khác nhau gắn với mức độ đầu tư và nhu cầu phát triển của doanh nghiệp.

Với các nhận xét khái quát đã nêu trên, kết hợp với tổng quan công nghệ chế biến sâu Ti của thế giới, chúng tôi đề xuất định hướng nghiên cứu phát triển công nghệ với mục tiêu chế biến sâu ilmenit tạo ra các sản phẩm phục vụ thị trường bao gồm:

(i) Sản phẩm xỉ titan: Nghiên cứu phát triển công nghệ 2 giai đoạn kết hợp quy trình tiền khử và nhiệt luyện hồ quang hồ DC/AC. Ngoài ra cần nghiên cứu kết hợp các kỹ thuật khác vào công nghệ lõi như rang oxy hóa, tuyển từ, hòa tách axit HCl đặc... để nâng cao chất lượng và gia tăng giá trị sản phẩm xỉ Ti. Ấn Độ là quốc gia có công nghệ chế biến sâu Ti tiên tiến, có nguồn sa khoáng ilmenit tương đồng sa khoáng ilmenit Việt Nam nên có thể đẩy mạnh hợp tác quốc tế với Ấn Độ để đẩy nhanh tiến trình nghiên cứu phát triển;

(ii) Rutil tổng hợp: Nghiên cứu phát triển công nghệ Wah-Chang (biến thể của benelite), thu hồi tạp sắt dưới dạng muối clorua hoặc oxit để gia tăng lợi ích kinh tế và giảm gánh nặng môi trường. Công nghệ này đang được sử dụng tại 2/4 cơ sở tại Ấn Độ nên Việt Nam có thể nhờ sự trợ giúp – học hỏi công nghệ thông qua con đường hợp tác quốc tế với Ấn Độ;

(iii) Chất màu TiO_2 : Nghiên cứu phát triển công nghệ theo 2 hướng là: 1) Clorua hóa: Altair, Argex, và ARTS; và 2) Florua hóa/Flo ướt (tác nhân dung dịch NH_4F) do các công nghệ mới này đều có nhiều ưu điểm so với 2 công nghệ sunfuric

và clo hóa truyền thống.

(iv) Titan xốp: Nghiên cứu phát triển theo hướng công nghệ florua hóa/flo khô (tác nhân NH_4HF_2 nóng chảy) do nhiều ưu điểm của công nghệ này đã được đề cập. Với yêu cầu trang thiết bị tiên tiến, nghiên cứu phát triển có thể tiến nhanh tới quy mô pilot từ sự giúp đỡ của Liên bang Nga thông qua hợp tác quốc tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. S. J. J. Mackey, “Upgrading ilmenite into a high-grade synthetic rutile,” vol. 46, no. 4, pp. 59-64, 1994.
- [2] P. J. J. o. t. S. A. I. o. M. Pistorius and Metallurgy, “Ilmenite smelting: the basics,” vol. 108, no. 1, pp. 35-43, 2008.
- [3] K. Borowiec, A. E. Grau, M. Gueguin, and J.-F. Turgeon, “Method to upgrade titania slag and resulting product,” ed: Google Patents, 1998.
- [4] K. Borowiec, A. E. Grau, M. Gueguin, and J.-F. Turgeon, “ TiO_2 containing product Including rutile, pseudo-brookite and ilmenite,” ed: Google Patents, 2003.
- [5] R. Becher, R. Canning, B. Goodheart, and S. Uusna, “A new process for upgrading ilmenitic mineral sands,” in Australasian Inst Mining Met Proc, 1965, no. 214, pp. 21-44.
- [6] R. J. A. P. Becher, “Improved process for the beneficiation of titanium ores containing iron,” vol. 247110, 1963.
- [7] W. Tiemin and D. J. R. M. L. Guozhu, “Situation of Titanium Industrial Development and Raw Material in China [J],” vol. 27, no. 6, pp. 1-5, 2008.
- [8] D. Verhulst, B. Sabachy, T. Spitler, and J. J. H. Prochazka, “New developments in the Altair hydrochloride TiO_2 pigment process,” vol. 2003, p. 5th,

2003.

[9] V. I. Lakshmanan, R. Sridhar, G. B. Harris, and G. Puvvada, "Process for the recovery of titanium in mixed chloride media," ed: Google Patents, 2010.

[10] Z. Z. Fang, P. Fan, and S. Middlemas, "Production of Titanium Dioxide Pigments," PCT/US2011/0675832011.

[11] S. Middlemas, Z. Z. Fang, and P. J. H. Fan, "A new method for production of titanium dioxide pigment," vol. 131, pp. 107-113, 2013.

[12] S. Middlemas, Z. Z. Fang, and P. J. J. o. C. P. Fan, "Life cycle assessment comparison of emerging and traditional Titanium dioxide manufacturing processes," vol. 89, pp. 137-147, 2015.

[13] G. F. Grubb and B. R. J. J. o. I. E. Bakshi, "Life cycle of titanium dioxide nanoparticle production: Impact of emissions and use of resources," vol. 15, no. 1, pp. 81-95, 2011.

[14] W. Liao, R. Heijungs, and G. J. T. I. J. o. L. C. A. Huppes, "Thermodynamic resource indicators in LCA: a case study on the titania produced in Panzhihua city, southwest China," vol. 17, no. 8, pp. 951-961, 2012.

[15] E. Reck, M. J. P. Richards, and r. technology, "TiO₂ manufacture and life cycle analysis," 1999.

[16] B. European Chemical Industry Council, Belgium. (2017). Titanium Dioxide Manufacturers Association, Safety Advice for the Storage and Handling of Anhydrous Titanium Tetrachloride.

Available: <https://tdma.info/resource/ticl4-safety-advice-may-2017/>

[17] A. Андреев, "Фтораммонийные технологии в переработке минерального сырья," in Фторидные технологии: сб. тез. докл. всерос. научн.-практ. конф.–Томск: ТГПУ, 2009, p. 87.

[18] И. А. Перовский, "Титаносиликаты из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения:

получение, свойства, применение," автореф. дис.... канд. г.-м, 2020.

KHẢO SÁT ĐIỀU KIỆN ĐIỀU CHẾ HỆ TIỂU PHÂN NANO LIPID CHỨA DỊCH CHIẾT TẢO HAEMATOCOCCUS PLUVIALIS VÀ DẦU CỌ

Vũ Ngọc Bích Đào
Viện Nghiên cứu hạt nhân

Nghiên cứu nhằm tìm ra điều kiện phù hợp để điều chế hệ tiểu phân nano lipid chứa dịch chiết tảo *Haematococcus pluvialis* và dầu cọ (NLC-A/P) có độ bền cao và tiềm năng cao trong ứng dụng thực tế. Cụ thể, NLC-A/P đã được điều chế bằng phương pháp kết hợp đồng nhất mẫu ở nhiệt độ cao và sử dụng sóng siêu âm.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, NLC-A/P đã được điều chế thành công, được đặc trưng bởi kích thước hạt trung bình $128,8 \pm 6,7$ nm, chỉ số phân tán kích thước hạt (PDI) là $0,227 \pm 0,007$, thế zeta đạt $-40,9 \pm 0,8$ mV, hiệu suất đóng gói đạt $92,4 \pm 1,5\%$. NLC-A/P thu được ổn định trong thời gian bảo quản ít nhất 28 ngày ở nhiệt độ phòng, thể hiện ở kích thước hạt và thế zeta thay đổi rất ít theo thời gian. Các thông số đặc điểm này chứng tỏ NLC-A/P phù hợp để sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm đánh giá hiệu quả sinh học cụ thể và xác định tiềm năng cho các ứng dụng thực tế.

1. GIỚI THIỆU

Astaxanthin (ATX) là một carotenoid có nhiều hoạt tính sinh học quan trọng như khả năng kháng oxy hóa, kháng viêm, chống lão hóa, phòng trị ung thư, đái tháo đường, v.v. [1]. Nhằm tăng tính ứng dụng của ATX, có nhiều nghiên cứu đã sử dụng dịch chiết tảo *Haematococcus pluvialis* giàu ATX cho nhiều lĩnh vực, bao gồm y dược, thực phẩm và mỹ phẩm [2,3]. Ở nước ta, ATX tảo *H. pluvialis* được nghiên cứu hơn 10 năm qua, đa số các nghiên cứu hướng đến việc cải thiện môi trường nuôi cấy và phương pháp chiết xuất, nhưng vẫn chưa tạo ra được nguồn thương mại [4,5]. Mặc dù ATX chiết xuất từ tảo *H. pluvialis* có nhiều giá trị quan trọng đối với sức khỏe nhưng độ phân tán trong nước rất kém, ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả sử dụng hoạt chất [6]. Hơn nữa, ATX là 1 carotenoid kém bền, dễ bị phân hủy dưới ánh sáng

cũng như môi trường acid, nhiệt độ, v.v. [7]. Điều này làm cho việc sử dụng ATX khó đạt được các giá trị dinh dưỡng và hiệu quả sinh học vốn có.

Những nghiên cứu gần đây cho thấy, các nhược điểm nêu trên khi sử dụng ATX có thể được cải thiện nhờ ứng dụng công nghệ nano, sử dụng các hệ mang nano như hệ nhũ tương nano, nano liposome, hệ nano lipid rắn, hệ tiểu phân nano lipid (nanostructured lipid carrier –NLC), v.v. [8]. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, NLC là một trong những hệ mang nano được xem là phù hợp để hướng tới sử dụng trên da [9,10]. Điều này là do, NLC là thế hệ thứ hai của hệ nano lipid rắn (solid lipid nanoparticles - SLN) nhưng có sức tải hoạt chất cao hơn SLN, sở hữu khả năng bảo vệ hoạt chất khỏi tác động của ánh sáng rất tốt [11]. Bên cạnh đó, NLC cũng có khả năng giúp gia tăng độ phân tán trong nước đối với các hợp chất kỵ

nước, tăng tính thấm vào tế bào/mô, kiểm soát sự phóng thích của chúng, có độc tính thấp, có khả năng tương thích sinh học tốt và có chi phí sản xuất thấp [12,13]. Vì vậy, NLC có thể giúp tăng độ sinh khả dụng và kéo dài thời gian tác dụng cho hoạt chất, đồng thời có tiềm năng ứng dụng thực tiễn cao.

Dầu cọ là một loại dầu thực vật có nhiều lợi ích đối với sức khỏe. Một số chất béo có trong dầu cọ bao gồm palmitic acid, oleic acid, linoleic acid và stearic acid. Dầu cọ là một trong những nguồn thực vật cung cấp nhiều vitamin E (bao gồm tocopherol và tocotrienol), trong đó, tocotrienol (T3) chiếm đến 70% tổng lượng vitamin E trong dầu cọ [14]. Dầu cọ vừa có thể đóng vai trò là lipid dạng rắn (nhiệt độ nóng chảy 40 – 46 °C) trong thành phần của NLC, vừa chứa một số thành phần có thể góp phần nâng cao hiệu quả của hệ NLC chứa ATX trong hoạt động kháng viêm và kháng oxy hóa.

Vì vậy, trong nghiên cứu này, dịch chiết tảo *H. pluvialis* chứa ATX đã được đóng gói vào NLC bằng phương pháp đồng hóa nhiệt độ cao kết hợp sử dụng sóng siêu âm với dầu cọ được sử dụng là lipid rắn. Các yếu tố ảnh hưởng đến thông số đặc điểm của hệ mang nano đã được khảo sát bao gồm tỉ lệ giữa lipid lỏng và lipid rắn, tỉ lệ giữa hai loại chất hoạt động bề mặt (CHĐBM), tỉ lệ giữa pha lipid và CHĐBM, và nồng độ pha phân tán. Các thông số đặc điểm bao gồm kích thước hạt, chỉ số phân tán kích thước hạt (PDI), thế zeta, hiệu suất đóng gói được phân tích và sử dụng như là các chỉ tiêu quan trọng nhằm tìm ra điều kiện tối ưu để điều chế NLC-A/P có hiệu quả, chất lượng và độ ổn định cao. Kết quả nghiên cứu sẽ là tiền đề phục vụ cho các nghiên cứu tiếp theo về đánh giá hiệu quả sinh học của NLC-A/P trong bảo vệ da dưới tác động của tia UV và xác định tiềm năng cho các ứng dụng thực tế.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu

Dịch chiết tảo *H. pluvialis* chứa 10% ATX (Algalif, Iceland), dầu cọ (RBD Palm Stearin) (AR Energy Group, Ấn Độ), lecithin đậu nành (Cargill, Hoa Kỳ), Tween 80 (Sino-Japan Chemical Co., Ltd., Trung Quốc). Các hóa chất khác ở cấp độ phân tích.

2.2. Phương pháp điều chế hệ NLC-A/P

NLC-A/P được điều chế bằng phương pháp đồng hóa nhiệt độ cao kết hợp sử dụng sóng siêu âm, với dầu cọ là lipid rắn và dịch chiết ATX 10% từ *H. pluvialis* là lipid lỏng. Cụ thể, hỗn hợp CHĐBM (lecithin và tween 80) được phân tán trong nước cất ở nhiệt độ 75 – 80 °C sẽ được đồng hóa với hỗn hợp lipid đã được gia nhiệt ở cùng nhiệt độ với tốc độ 20000 vòng/phút trong 5 phút bằng cách sử dụng đầu T25 ULTRA TURRAX® (IKA®-Werke, Staufen, Đức) để thu được dịch phân tán dạng thô. Tiếp theo, sử dụng thiết bị tạo sóng siêu âm Ultrasonic Liquid Processor VCX750 (Sonics & Materials, Hoa Kỳ) để giảm kích thước hạt trong 5 phút, công suất 30%. Sau đó, dịch phân tán nano thu được nhanh chóng được đổ vào nước lạnh theo tỷ lệ 1/4 (v/v), khuấy ở tốc độ 500 vòng/phút trong 10 phút để tạo thành NLC-A/P. Công thức điều chế NLC-A/P tối ưu sẽ được khảo sát thông qua các tỉ lệ lipid rắn/lipid lỏng (P/A, w/w), tỉ lệ tween 80/lecithin (w/w), tỉ lệ lipid/CHĐBM (w/w), nồng độ pha phân tán (% , w/w).

2.3. Phương pháp phân tích các thông số đặc điểm của NLC-A/P

Kích thước hạt, PDI và thế zeta của NLC-A/P được xác định bằng cách pha loãng dịch phân tán 100 lần và đo bằng thiết bị Zetasizer Nano ZS (Malvern, Vương quốc Anh) ở nhiệt độ 25 °C, góc đo 173°.

Hiệu suất đóng gói ATX được tính theo công thức (1). Trong đó, lượng ATX trong NLC được xác định bằng cách lọc dịch phân tán NLC-A/P qua giấy lọc có kích thước lỗ 1,2 μm . Dịch phân tán NLC-A/P sau khi lọc được hòa tan trong hỗn hợp chloroform và ethanol (2/1, v/v) và được định lượng bằng thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao

$$\text{Hiệu suất đóng gói ATX (\%)} = \frac{\text{Lượng ATX có trong NLC - A/P (mg)}}{\text{Lượng ATX cho vào ban đầu (mg)}} \times 100 \quad (1)$$

2.4. Phương pháp xử lý số liệu

Phần mềm Microsoft Excel được sử dụng để tính toán và trình bày số liệu ở dạng biểu đồ. Kết quả được trình bày dưới dạng giá trị trung bình \pm độ lệch chuẩn ($n = 3$). Phân tích thống kê được thực hiện bằng phần mềm IBM SPSS Statistics 22, phân tích One-way ANOVA với phép thử Duncan (mức ý nghĩa $p < 0,05$).

Bảng 1. Ảnh hưởng của tỉ lệ các thành phần lipid rắn, lipid lỏng và CHĐBM lên các thông số đặc điểm của hệ NLC-A/P ($n = 3$)

| Tỉ lệ tween 80/lecithin (w/w) | Tỉ lệ P/A (w/w) | Kích thước (nm) | PDI | Thế zeta (mV) | Hiệu suất đóng gói (%) |
|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 9/1 | 1/1 | 291,4 \pm 5,2 ^f | 0,367 \pm 0,010 ^{de} | -37,4 \pm 1,2 ^{cdef} | 55,9 \pm 3,6 ^a |
| | 1,5/1 | 303,1 \pm 7,1 ^f | 0,381 \pm 0,007 ^{ef} | -35,9 \pm 0,9 ^{efgh} | 61,9 \pm 1,8 ^b |
| | 2/1 | 334,7 \pm 5,8 ^g | 0,388 \pm 0,009 ^{efg} | -37,5 \pm 0,9 ^{cde} | 62,8 \pm 2,5 ^b |
| | 3/1 | 363,2 \pm 16,7 ^h | 0,431 \pm 0,011 ^{hi} | -35,4 \pm 1,0 ^{gh} | 60,2 \pm 2,1 ^b |
| 8/2 | 1/1 | 217,1 \pm 7,2 ^c | 0,250 \pm 0,008 ^{ab} | -40,0 \pm 1,2 ^a | 61,4 \pm 3,8 ^b |
| | 1,5/1 | 217,8 \pm 9,6 ^c | 0,239 \pm 0,011 ^{ab} | -39,2 \pm 1,2 ^{ab} | 69,8 \pm 2,2 ^c |
| | 2/1 | 219,1 \pm 6,3 ^c | 0,271 \pm 0,010 ^{bc} | -39,4 \pm 0,6 ^{ab} | 78,8 \pm 1,4 ^{fgh} |
| | 3/1 | 271,3 \pm 6,8 ^e | 0,412 \pm 0,008 ^{fgh} | -39,6 \pm 0,8 ^{ab} | 72,9 \pm 1,9 ^{cd} |
| 7/3 | 1/1 | 153,7 \pm 5,6 ^a | 0,341 \pm 0,017 ^d | -39,1 \pm 1,0 ^{abc} | 80,1 \pm 1,6 ^{gh} |
| | 1,5/1 | 157,1 \pm 4,6 ^a | 0,231 \pm 0,009 ^a | -40,1 \pm 0,8 ^a | 91,4 \pm 1,8 ⁱ |
| | 2/1 | 152,9 \pm 5,6 ^a | 0,251 \pm 0,012 ^{ab} | -39,6 \pm 0,7 ^{ab} | 90,7 \pm 1,7 ⁱ |
| | 3/1 | 189,9 \pm 6,1 ^b | 0,292 \pm 0,007 ^c | -39,3 \pm 0,8 ^{ab} | 85,5 \pm 2,2 ⁱ |
| 6/4 | 1/1 | 194,3 \pm 6,0 ^b | 0,411 \pm 0,012 ^{fgh} | -37,2 \pm 0,7 ^{def} | 78,6 \pm 1,7 ^{fgh} |
| | 1,5/1 | 227,2 \pm 4,3 ^c | 0,451 \pm 0,010 ⁱ | -38,7 \pm 0,9 ^{abcd} | 82,2 \pm 1,5 ^{hi} |
| | 2/1 | 266,3 \pm 7,5 ^e | 0,419 \pm 0,011 ^{ghi} | -37,8 \pm 0,7 ^{bcd} | 82,2 \pm 2,7 ^{hi} |
| | 3/1 | 260,1 \pm 7,1 ^e | 0,59 \pm 0,058 ^k | -38,2 \pm 0,7 ^{bcd} | 75,4 \pm 1,3 ^{def} |
| 5/5 | 1/1 | 228,1 \pm 3,5 ^c | 0,434 \pm 0,016 ^{hi} | -34,7 \pm 0,6 ^h | 73,6 \pm 2,5 ^{cde} |
| | 1,5/1 | 242,9 \pm 7,4 ^d | 0,441 \pm 0,009 ^{hi} | -35,7 \pm 1,0 ^{fgh} | 78,5 \pm 1,7 ^{fgh} |
| | 2/1 | 293,3 \pm 6,9 ^f | 0,528 \pm 0,050 ^j | -36,2 \pm 0,9 ^{efg} | 77,1 \pm 1,2 ^{efg} |
| | 3/1 | 418,4 \pm 12,0 ⁱ | 0,370 \pm 0,011 ^{de} | -35,0 \pm 0,7 ^{gh} | 70,3 \pm 2,2 ^c |

Các chữ cái alphabet khác nhau trong cùng một cột chỉ sự khác nhau về mặt thống kê với $p < 0,05$ theo phép thử Duncan, phân tích One-way ANOVA

(HPLC) LC-20AD (Shimadzu, Nhật Bản) với đầu dò UV-Vis SPD-20A và cột InertSustain C18 5 μm (GL Science, Nhật Bản). Pha động là hỗn hợp của ethanol và nước (95/5, v/v), tốc độ dòng là 1 mL/phút. Bước sóng phát hiện của ATX là 476 nm và thời gian lưu là 3,5 phút.

3. KẾT QUẢ

3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ các thành phần lipid rắn, lipid lỏng và CHĐBM lên các thông số đặc điểm của hệ NLC-A/P

Các nghiệm thức được tiến hành với tỉ lệ cố định giữa hỗn hợp lipid và hỗn hợp CHĐBM là 1/1 (w/w), nồng độ pha phân tán là 20% (w/w).

Kết quả từ Bảng 1 cho thấy, hệ NLC-A/P ở tất cả nghiệm thức đều đạt giá trị tuyệt đối thể zeta trên 30 mV và giá trị PDI nhỏ hơn 0,45. Sự thay đổi tỉ lệ tween 80/lecithin (w/w) từ 9/1 đến 7/3 (tương ứng với gia tăng hàm lượng lecithin trong hỗn hợp CHĐBM) giúp giảm kích thước hạt từ khoảng 350 nm xuống còn khoảng 150 nm, và làm tăng thể zeta từ khoảng -35 mV lên đến -40 mV, đồng thời cũng làm gia tăng hiệu suất đóng gói từ khoảng 55% lên đến khoảng 90%. Khi tiếp tục tăng hàm lượng ở tỉ lệ tween 80/lecithin từ 7/3 đến 5/5, kích thước hạt có xu hướng tăng từ khoảng 150 nm lên 400 nm, đồng thời hiệu suất đóng gói giảm từ khoảng 90% xuống còn 70%.

Với tỉ lệ tween 80/lecithin là 7/3, các hệ NLC-A/P tạo thành đều có hiệu suất đóng gói cao hơn 80%. Có ba nghiệm thức đạt kích thước nhỏ nhất (không khác biệt về mặt thống kê) là tỉ lệ P/A 1/1, 1,5/1 và 2/1. Tuy nhiên, ở tỉ lệ P/A là 1/1, NLC-A/P có PDI cao $0,341 \pm 0,017$ và hiệu suất đóng gói chỉ $80,1 \pm 1,6\%$. Trong khi đó, hai nghiệm thức sử dụng tỉ lệ P/A 1,5/1 và 2/1 đều cho kích thước hạt nhỏ nhất (lần lượt là $157,1 \pm 4,6$ nm và $152,9 \pm 5,6$ nm) và có hiệu suất đóng gói cao nhất (lần lượt là $91,4 \pm 1,8\%$ và $90,7 \pm 1,7\%$). Tuy nhiên, sử dụng tỉ lệ P/A là 2/1 sẽ có hàm lượng dịch chiết tảo trong pha lipid thấp hơn so với tỉ lệ P/A là 1,5/1. Do đó, tỉ lệ tween 80/lecithin là 7/3 và P/A là 1,5/1 được sử dụng cho thí nghiệm tiếp theo để khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ lipid/CHĐBM và nồng độ pha phân tán lên các thông số đặc điểm của hệ NLC-A/P.

3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ lipid/ CHĐBM và nồng độ pha phân tán lên các thông số đặc điểm của hệ NLC-A/P

Các nghiệm thức được tiến hành với tỉ lệ cố định tween 80/lecithin là 7/3 và P/A là 1,5/1, tỉ lệ lipid/CHĐBM thay đổi từ 1/0,5 đến 1/1,5 (w/w), nồng độ pha phân tán từ 15% đến 30%.

Kết quả nghiên cứu cho thấy sự thay đổi của tỉ lệ lipid/CHĐBM và nồng độ pha phân tán cho thấy có sự ảnh hưởng đáng kể lên các thông số đặc điểm của hệ NLC-A/P được thể hiện trong Bảng 2. Trong đó, thể hiện rõ nhất ở việc tăng nồng độ pha phân tán làm tăng kích thước hạt và giảm hiệu suất đóng gói.

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy việc gia tăng nồng độ pha phân tán đã làm cho hệ NLC-A/P tạo thành có kích thước hạt lớn hơn và hiệu suất đóng gói thấp hơn. Cụ thể, ở tỉ lệ (w/w) lipid/CHĐBM là 1/0,5, khi tăng nồng độ pha phân tán từ 15% lên 30% làm cho kích thước hạt tăng từ $179,6 \pm 5,9$ nm lên $373,5 \pm 5,6$ nm và hiệu suất đóng gói giảm từ $72,2 \pm 2,2\%$ xuống còn $58,3 \pm 2,2\%$. Tương tự, ở tỉ lệ (w/w) lipid/CHĐBM là 1/1,5, khi tăng nồng độ pha phân tán từ 15% lên 30% làm cho kích thước hạt tăng từ $165,2 \pm 7,0$ nm lên $419,9 \pm 7,9$ nm và hiệu suất đóng gói giảm từ $76,6 \pm 0,9\%$ xuống còn $63,8 \pm 2,7\%$.

Như thể hiện ở Bảng 2, sự gia tăng lượng CHĐBM từ tỉ lệ lipid/CHĐBM (w/w) 1/0,5 lên 1/1,25 đã làm giảm kích thước hạt, đồng thời làm tăng thể zeta và hiệu suất đóng gói. Cụ thể, ở nồng độ pha phân tán là 15%, kích thước hạt, thể zeta và hiệu suất đóng gói ở tỉ lệ lipid/CHĐBM là 1/0,5 lần lượt là $179,6 \pm 5,9$ nm, $-34,9 \pm 0,9$ mV và $72,2 \pm 2,2\%$, trong khi các giá trị này ở tỉ lệ 1/1,25 lần lượt là $127,1 \pm 6,7$ nm, $-40,5 \pm 1,0$ mV và $91,8 \pm 1,7\%$. Tuy nhiên, ở tỉ lệ lipid/CHĐBM là 1/1,5, kích thước hạt lại tăng đạt $165,2 \pm 7,0$ nm, thể zeta và hiệu suất đóng gói giảm lần lượt là $-35,5 \pm 0,7$ mV và $76,6 \pm 0,9\%$.

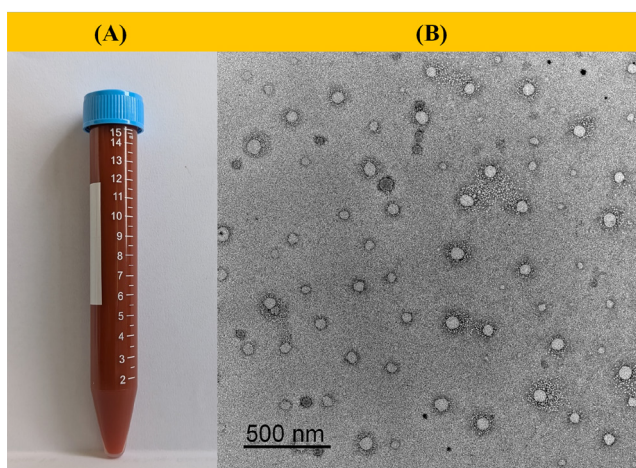
Việc tăng lượng CHĐBM lên ở tỉ lệ lipid/CHĐBM là 1/1,25 đã giúp giảm đáng kể kích thước hạt và tăng nhẹ thể zeta nhưng không làm thay đổi hiệu suất đóng gói về mặt thống kê. Đặc biệt, ở tỉ lệ lipid/CHĐBM là 1/1,25, NLC-A/P được điều chế ở nồng độ pha phân tán 15% và 20% đều có các thông số đặc điểm giống nhau về mặt thống

Bảng 2. Ảnh hưởng của tỉ lệ lipid/CHĐBM và nồng độ pha phân tán lên các thông số đặc điểm của hệ NLC-A/P (n = 3)

| Tỉ lệ lipid/CHĐBM (w/w) | Nồng độ pha phân tán (%) | Kích thước (nm) | PDI | Thế zeta (mV) | Hiệu suất đóng gói (%) |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1/0,5 | 15 | 179,6 ± 5,9 ^d | 0,387 ± 0,011 ^h | -34,9 ± 0,9 ^d | 72,2 ± 2,2 ^c |
| | 20 | 267,8 ± 7,1 ^h | 0,405 ± 0,009 ^{hi} | -35,7 ± 0,9 ^{cd} | 71,3 ± 1,7 ^c |
| | 25 | 284,7 ± 8,2 ⁱ | 0,548 ± 0,009 ^j | -35,6 ± 1,1 ^{cd} | 63,4 ± 1,5 ^b |
| | 30 | 373,5 ± 5,6 ^k | 0,412 ± 0,007 ⁱ | -35,8 ± 0,6 ^{cd} | 58,3 ± 2,2 ^a |
| 1/0,75 | 15 | 155,5 ± 6,9 ^{bc} | 0,248 ± 0,008 ^d | -36,2 ± 0,9 ^{cd} | 85,5 ± 2,0 ^{fg} |
| | 20 | 186,1 ± 3,6 ^{de} | 0,224 ± 0,011 ^{ab} | -38,6 ± 0,5 ^b | 82,5 ± 1,7 ^{ef} |
| | 25 | 182,3 ± 5,5 ^{de} | 0,238 ± 0,005 ^{bcd} | -39,9 ± 1,1 ^{ab} | 81,5 ± 1,1 ^e |
| | 30 | 267,1 ± 6,9 ^h | 0,363 ± 0,012 ^g | -38,8 ± 0,6 ^b | 76,9 ± 1,9 ^d |
| 1/1 | 15 | 148,0 ± 5,0 ^b | 0,211 ± 0,009 ^a | -40,2 ± 1,1 ^{ab} | 92,2 ± 1,5 ^h |
| | 20 | 157,1 ± 4,6 ^{bc} | 0,231 ± 0,009 ^{bcd} | -40,1 ± 0,8 ^{ab} | 91,4 ± 1,8 ^h |
| | 25 | 193,8 ± 7,6 ^{ef} | 0,279 ± 0,011 ^e | -39,7 ± 0,7 ^{ab} | 88,1 ± 1,8 ^g |
| | 30 | 245,1 ± 7,1 ^g | 0,337 ± 0,011 ^f | -39,4 ± 1,1 ^{ab} | 81,5 ± 1,9 ^e |
| 1/1,25 | 15 | 127,1 ± 6,7 ^a | 0,220 ± 0,013 ^{ab} | -40,5 ± 1,0 ^a | 91,8 ± 1,7 ^h |
| | 20 | 128,8 ± 6,7 ^a | 0,227 ± 0,007 ^{abc} | -40,9 ± 0,8 ^a | 92,4 ± 1,5 ^h |
| | 25 | 180,9 ± 5,9 ^d | 0,243 ± 0,011 ^{cd} | -39,5 ± 0,9 ^{ab} | 87,5 ± 2,2 ^g |
| | 30 | 346,5 ± 5,8 ^j | 0,399 ± 0,01 ^{hi} | -36,6 ± 1,0 ^{cd} | 82,2 ± 1,7 ^e |
| 1/1,5 | 15 | 165,2 ± 7,0 ^c | 0,266 ± 0,006 ^e | -35,5 ± 0,7 ^{cd} | 76,6 ± 0,9 ^d |
| | 20 | 201,2 ± 7,7 ^f | 0,284 ± 0,013 ^e | -35,1 ± 0,9 ^{cd} | 75,5 ± 2,6 ^d |
| | 25 | 369,3 ± 9,4 ^k | 0,336 ± 0,008 ^f | -36,7 ± 0,6 ^c | 70,7 ± 2,2 ^c |
| | 30 | 419,9 ± 7,9 ^l | 0,699 ± 0,018 ^k | -35,5 ± 0,9 ^{cd} | 63,8 ± 2,7 ^b |

Các chữ cái alphabet khác nhau trong cùng một cột chỉ sự khác nhau về mặt thống kê với $p < 0,05$ theo phép thử Duncan, phân tích One-way ANOVA.

kê, bao gồm kích thước hạt, thế zeta và hiệu suất đóng gói.

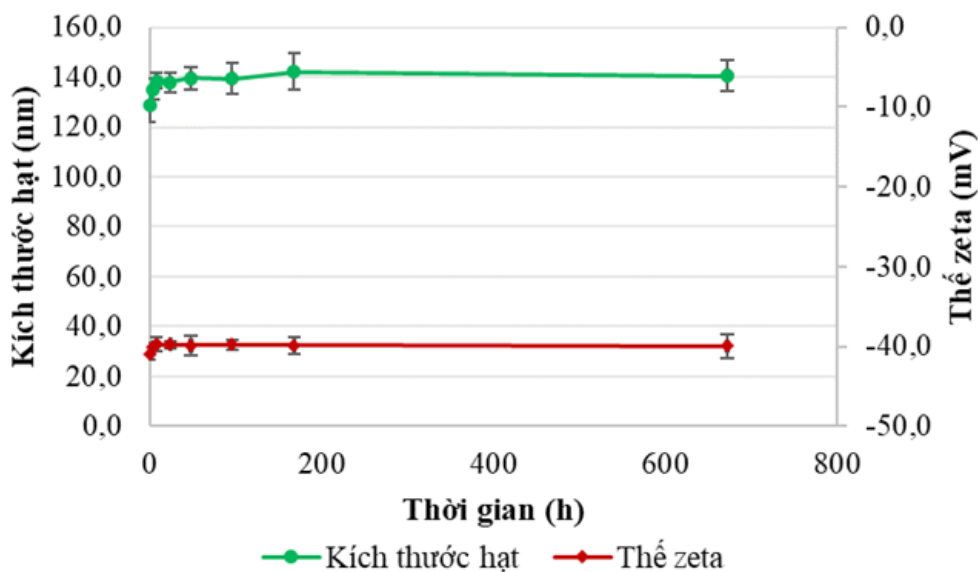


Hình 1. Mẫu NLC-A/P được điều chế ở điều kiện tối ưu. (A) NLC-A/P phân tán trong nước, (B) NLC-A/P quan sát dưới kính hiển vi điện tử truyền qua

Tuy nhiên, để tạo ra được dịch phân tán nano có hàm lượng dịch chiết tảo cao thì nồng độ pha phân tán 20% được ưu tiên lựa chọn hơn nồng độ pha phân tán 15%. Như vậy, tỉ lệ tween 80/lecithin là 7/3, P/A là 1,5/1, lipid/CHĐBM là 1/1,25 và nồng độ pha phân tán 20% được xác định là điều kiện tối ưu để điều chế NLC-A/P, với các thông số về kích thước hạt, PDI, thế zeta và hiệu suất đóng gói lần lượt là $128,8 \pm 6,7$ nm, $0,227 \pm 0,007$, $-40,9 \pm 0,8$ mV và $92,4 \pm 1,5\%$.

3.3. Độ bền của NLC-A/P được điều chế ở điều kiện tối ưu

Độ bền của hệ NLC-A/P đã được đánh giá thông qua hai thông số là kích thước hạt và thế zeta sau các khoảng thời gian nhất định (Biểu đồ 1).



Biểu đồ 1. Độ bền theo thời gian của NLC-A/P được điều chế ở điều kiện tối ưu

Kết quả từ Biểu đồ 1 cho thấy, sau 672 giờ (28 ngày) ở nhiệt độ phòng 23 ± 2 oC, kích thước hạt trung bình của NLC-A/P chỉ tăng nhẹ từ $128,8 \pm 6,7$ nm lên $140,6 \pm 6,4$ nm. Đồng thời, thế zeta gần như không thay đổi và vẫn có giá trị tuyệt đối duy trì trên 39 mV.

4. THẢO LUẬN

Trong nghiên cứu này, lecithin và tween 80 được sử dụng làm CHĐBM. Trong đó, lecithin có tính ưa dầu, thường được sử dụng kết hợp với CHĐBM khác để tăng khả năng phân tán hoạt chất, tăng độ ổn định của hệ nhũ tương cũng như hệ NLC [15]. Việc sử dụng kết hợp hai CHĐBM gồm tween 80 có giá trị cân bằng dầu-nước (HLB) là 15 và lecithin có giá trị HLB là 3 giúp dễ dàng điều chỉnh để có được giá trị HLB phù hợp với giá trị HLB cần thiết (rHLB) của hỗn hợp dầu cọ và dịch chiết tảo *H. pluvialis* chứa ATX. Do đó, việc sử dụng kết hợp CHĐBM (dạng hỗn hợp) có thể tạo ra được hệ NLC có độ ổn định cao. Điều này cũng cho thấy rằng, sự thay đổi tỉ lệ (w/w) giữa dịch chiết tảo và dầu cọ; và sự thay đổi tỉ lệ (w/w) giữa tween 80 và lecithin dẫn đến sự hình thành hệ NLC-A/P có các thông số đặc điểm

khác nhau. Kết quả thể hiện trong Bảng 1 cho thấy, tăng lượng lecithin dẫn đến sự tăng điện tích của NLC-A/P. Tuy nhiên, nếu sử dụng quá nhiều lecithin như ở tỉ lệ tween 80/lecithin là 6/4 và 5/5, thế zeta sẽ giảm do liên quan đến kích thước hạt lớn và PDI lớn. Ngoài ra, việc giảm kích thước hạt cũng sẽ làm tăng thế zeta vì hạt có kích thước nhỏ hơn sẽ có mật độ điện tích lớn hơn [12]. Do sử dụng tween 80 là CHĐBM không ion, các hạt NLC-A/P mang điện tích âm chủ yếu là do điện tích âm của lecithin [15]. Hệ NLC-A/P ở tất cả nghiệm thức đều đạt giá trị tuyệt đối thế zeta trên 30 mV. Đây là giá trị cần thiết để hệ NLC đạt được tính ổn định lâu dài nhờ lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt [16]. Bên cạnh đó, kích thước hạt dưới 200 nm được xem là phù hợp cho các công thức bôi da bởi khả năng xâm nhập tốt vào da [10].

Kết quả ở Bảng 1 cũng cho thấy NLC-A/P ở tỉ lệ tween 80/lecithin là 7/3 cho thông số kích thước hạt, thế zeta và hiệu suất đóng gói tốt hơn so với các tỉ lệ khác nên được chọn là điều kiện tối ưu. Mặt khác, sự gia tăng tỉ lệ P/A (gia tăng lượng lipid rắn) cũng làm gia tăng kích thước hạt và làm giảm thế zeta của hệ NLC. Điều này cũng

phù hợp với nhiều nghiên cứu trước đây [17,18]. Khi thay đổi tỉ lệ giữa lecithin và tween 80 thì giá trị HLB của hỗn hợp CHĐBM cũng thay đổi, và khi thay đổi tỉ lệ P/A thì giá trị rHLB của hỗn hợp lipid cũng thay đổi. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, khi giá trị HLB của hỗn hợp CHĐBM nằm xung quanh vùng tương thích với giá trị rHLB của hỗn hợp pha lipid thì hệ NLC đạt được thông số đặc điểm tối ưu [17,19]. Ở điều kiện tỉ lệ CHĐBM tối ưu (tween 80/lecithin là 7/3) thì hai nghiệm thức sử dụng tỉ lệ P/A là 1,5/1 và 2/1 có các thông số đặc điểm khá tương đồng với nhau. Tuy nhiên, sử dụng tỉ lệ P/A là 1,5/1 sẽ tạo ra được hệ nano có hàm lượng dịch chiết tảo cao hơn (tương ứng với lượng ATX cao hơn) so với tỉ lệ P/A là 2/1. Do đó, tỉ lệ P/A là 1,5/1 được chọn là điều kiện tối ưu.

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy, sự gia tăng lượng CHĐBM đến giá trị tối ưu sẽ làm cho hệ NLC-A/P có thông số đặc điểm tốt hơn (kích thước hạt nhỏ hơn, giá trị thế zeta lớn hơn và hiệu suất đóng gói cao hơn). Sau đó, tăng thêm lượng CHĐBM không những không cải thiện mà còn làm ảnh hưởng xấu đến các thông số này. Nồng độ pha phân tán cũng có ảnh hưởng nhiều đến sự hình thành hệ NLC-A/P. Theo các nghiên cứu trước đây, kích thước hạt tăng khi tăng lượng sử dụng CHĐBM hoặc lượng lipid hoặc đồng thời hai yếu tố này (tức là nồng độ pha phân tán) vượt mức giới hạn, dẫn đến tăng độ nhớt nhiều, điều này có thể làm giảm khả năng đồng nhất mẫu, tăng sự kết tụ giữa các hạt và giảm hiệu suất đóng gói [17,20]. Mặt khác, xét về mặt giá trị thống kê, thì thông số đặc điểm của hệ NLC-A/P tạo ra ở nồng độ pha phân tán 15% và 20% không có sự khác biệt. Việc điều chế NLC-A/P ở nồng độ pha phân tán 20% sẽ có hàm lượng dịch chiết tảo chứa ATX (dạng nano) cao hơn trong cùng 1 đơn vị thể tích, giúp tối ưu hơn về mặt kinh tế. Vì vậy, tỉ lệ lipid/CHĐBM là 1/1,25 và nồng độ pha phân tán 20%

được chọn là tối ưu.

Ngoài ra, kết quả từ Biểu đồ 1 cho thấy, hệ NLC-A/P có độ bền cao, thể hiện ở các thông số đặc điểm về kích thước hạt và thế zeta thay đổi rất ít sau 672 giờ ở nhiệt độ phòng. Theo giải thích đã nêu trên, một trong những thông số quan trọng quyết định độ bền của hệ NLC-A/P chính là giá trị tuyệt đối thế zeta trên 30 mV của hệ NLC-A/P ở điều kiện tối ưu (-40,9 mV).

5. KẾT LUẬN

Sự thay đổi tỉ lệ các thành phần lipid rắn, lipid lỏng, các thành phần CHĐBM, tỉ lệ giữa lipid và CHĐBM, nồng độ pha phân tán ảnh hưởng đến các thông số đặc điểm của NLC-A/P. Tỉ lệ tween 80/lecithin là 7/3, tỉ lệ P/A là 1,5/1, tỉ lệ lipid/CHĐBM là 1/1,25 và nồng độ pha phân tán 20% là điều kiện thích hợp để điều chế hệ NLC-A/P bằng phương pháp kết hợp đồng nhất mẫu ở nhiệt độ cao và sử dụng sóng siêu âm để giảm kích thước. Ngoài ra, kết quả khảo sát sự thay đổi của kích thước hạt và thế zeta theo thời gian cho thấy hệ NLC-A/P có độ bền rất cao, phù hợp để sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm đánh giá hiệu quả sinh học trong bảo vệ da dưới tác động của tia UV và xác định tiềm năng cho các ứng dụng thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ambati, R. R., Phang, S. M., Ravi, S., & Aswathanarayana, R. G. "Astaxanthin: sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications – a review", *Marine drugs*, 12(1), 128–152, 2014.
- [2] Mularczyk, M., Michalak, I., & Marycz, K. (2020). Astaxanthin and other nutrients from *Haematococcus pluvialis*-Multifunctional applications. *Marine drugs*, 18(9), 459.

- [3] Ruiz-Domínguez, M. C., Espinosa, C., Paredes, A., Palma, J., Jaime, C., Vilchez, C., & Cerezal, P. (2019). Determining the Potential of *Haematococcus pluvialis* Oleoresin as a Rich Source of Antioxidants. *Molecules* (Basel, Switzerland), 24(22), 4073.
- [4] Nguyen, L. T. H., Nguyen, H. T. A., Huynh, N. O., & Tran, H. D. (2020). Extraction of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis* biomass by enzyme and plant oils. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 10(1), 101–109.
- [5] Tô Minh Quân, Trần Quang Diệu, Tạ Nguyễn Ái Trinh, Trần Thị Kiều Duyên (2020). Đánh giá khả năng cảm ứng tăng sinh và bảo vệ da của astaxanthin trước những điều kiện bất lợi in vitro và in vivo. Bản B của Tạp Chí Khoa học Và Công nghệ Việt Nam 62(12). Truy vấn từ <https://b.vjst.vn/index.php/banb/article/view/886>.
- [6] Stachowiak, B., & Szulc, P. (2021). Astaxanthin for the Food Industry. *Molecules* (Basel, Switzerland), 26(9), 2666.
- [7] Chen, S., Wang, J., Feng, J., & Xuan, R. (2023). Research progress of Astaxanthin nano-based drug delivery system: Applications, prospects and challenges?. *Frontiers in pharmacology*, 14, 1102888.
- [8] Abdelazim, K., Ghit, A., Assal, D., Dorra, N., Noby, N., Khattab, S. N., El Feky, S. E., & Hussein, A. (2023). Production and therapeutic use of astaxanthin in the nanotechnology era. *Pharmacological reports : PR*, 75(4), 771–790.
- [9] Czajkowska-Kośnik, A., Szekalska, M., & Winnicka, K. (2019). Nanostructured lipid carriers: A potential use for skin drug delivery systems. *Pharmacological reports: PR*, 71(1), 156–166.
- [10] Souto, E. B., Baldim, I., Oliveira, W. P., Rao, R., Yadav, N., Gama, F. M., & Mahant, S. (2020). SLN and NLC for topical, dermal, and transdermal drug delivery. *Expert opinion on drug delivery*, 17(3), 357–377.
- [11] Viegas, C., Patrício, A. B., Prata, J. M., Nadhman, A., Chintamaneni, P. K., & Fonte, P. (2023). Solid lipid nanoparticles vs. Nanostructured lipid carriers: A comparative review. *Pharmaceutics*, 15(6), 1593.
- [12] Nguyen, H. M., Hwang, I. C., Park, J. W., & Park, H. J. (2012). Enhanced payload and photo-protection for pesticides using nanostructured lipid carriers with corn oil as liquid lipid. *Journal of microencapsulation*, 29(6), 596–604.
- [13] Yuan, H., Wang, L. L., Du, Y. Z., You, J., Hu, F. Q., & Zeng, S. (2007). Preparation and characteristics of nanostructured lipid carriers for control-releasing progesterone by melt-emulsification. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 60(2), 174–179.
- [14] Ahsan, H., Ahad, A., & Siddiqui, W. A. (2015). A review of characterization of tocotrienols from plant oils and foods. *Journal of chemical biology*, 8(2), 45–59.
- [15] Aramaki, K., Adachi, K., Maeda, M., Mata, J., Kamimoto-Kuroki, J., Tsukamoto, D., & Konno, Y. (2020). Formulation of bicelles based on lecithin-nonionic surfactant mixtures. *Materials* (Basel, Switzerland), 13(14), 3066.
- [16] Tamjidi, F., Shahedi, M., Varshosaz, J., & Nasirpour, A. (2013). Nanostructured lipid carriers (NLC): A potential delivery system for bioactive food molecules. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 19, 29–43.
- [17] Apostolou, M., Assi, S., Fatokun, A. A., & Khan, I. (2021). The effects of solid and liquid lipids on the physicochemical properties of nanostructured lipid carriers. *Journal of pharmaceutical sciences*, 110(8), 2859–2872.
- [18] Song, A., Zhang, X., Li, Y., Mao, X., & Han, F. (2016). Effect of liquid-to-solid lipid ratio on characterizations of flurbiprofen-loaded solid lipid nanoparticles (SLNs) and nanostructured lipid carriers (NLCs) for transdermal administration. *Drug development and industrial pharmacy*, 42(8), 1308–1314.
- [19] Shen, J., Sun, M., Ping, Q., Ying, Z., & Liu, W. (2010). Incorporation of liquid lipid in lipid nanoparticles for ocular drug delivery enhancement. *Nanotechnology*, 21(2), 025101.
- [20] Kim, M. H., Kim, K. T., Sohn, S. Y., Lee, J. Y., Lee, C. H., Yang, H., Lee, B. K., Lee, K. W., & Kim, D. D. (2019). Formulation and evaluation of nanostructured lipid carriers (NLCs) Of 20(S)-Protopanaxadiol (PPD) by Box-Behnken design. *International journal of nanomedicine*, 14, 8509–8520.

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG KỸ THUẬT ĐIỆN THỂ THẤP PHÁT HIỆN VÀ XÁC ĐỊNH VỊ TRÍ THẨM QUA LỚP PHỦ TRÊN NỀN BÊ TÔNG

Đinh Quốc Đạt, Nguyễn Tiến Phong, Nguyễn Xuân Thao, Nguyễn Đức Huyền
Trung tâm Đánh giá không phá hủy

Trong xây dựng dân dụng và công nghiệp các vấn đề về thẩm và chống thẩm bảo vệ sàn bê tông luôn được quan tâm hàng đầu. Ở Việt Nam, với khí hậu nhiệt đới gió mùa, mưa nhiều độ ẩm cao, để tăng độ bền và tuổi thọ của nền bê tông cần thiết phải thực hiện các biện pháp chống thấm chuyên dụng. Từ đó, việc kiểm tra phát hiện và đánh giá bề mặt chống thấm sẽ dần được áp dụng vào trong quy trình kiểm tra và bảo dưỡng các công trình xây dựng. Nghiên cứu này bao gồm việc nghiên cứu tổng quan về các đặc tính của lớp phủ trên các nền bê tông, đặc tính không dẫn điện của lớp phủ được sử dụng phổ biến tại Việt Nam và nghiên cứu về đặc trưng của kỹ thuật điện áp thấp, phạm vi của thông số đo từ đó thiết lập các đặc tính ban đầu và cấu hình của thiết bị được chế tạo trong khuôn khổ nội dung nghiên cứu của đề tài.

1. GIỚI THIỆU

Trên thế giới, việc phát hiện và định vị các điểm rò rỉ qua lớp màng chống thấm trên nền bê tông đã được tiêu chuẩn hóa, phương pháp hóa và được quy định trong yêu cầu bắt buộc, ví dụ tại Hoa Kỳ thì Viện Bê tông, Viện Nước đều có những tài liệu được chính phủ Hoa Kỳ ban hành thành chỉ dẫn chung của liên bang và được áp dụng ở những phạm vi khác nhau tùy mỗi Bang. Hệ thống chỉ dẫn kỹ thuật cho các phương pháp và các nghiên cứu về các phương pháp, kỹ thuật khác nhau được công bố rộng rãi từ Hiệp hội các phòng thử nghiệm và vật liệu Hoa Kỳ (ASTM) và các tổ chức nghiên cứu (RCI...) được áp dụng rộng khắp. Các phương pháp và kỹ thuật cơ bản nhằm phát hiện và định vị rò rỉ trong lớp màng chống thấm chủ yếu như: Phương pháp kiểm tra điện áp thấp, phương pháp kiểm tra điện áp cao, phương pháp kiểm tra điện dung, phương pháp kiểm tra nhiệt độ bằng hồng ngoại, phương pháp kiểm tra bằng máy dò hạt nhân, phương pháp

kiểm tra thác lũ, phương pháp kiểm tra tưới,...[1]

Tại Việt Nam, phương pháp đo rò rỉ dòng điện được áp dụng phổ biến trong việc đo điện trở tiếp địa nhằm đo và xác định rò rỉ trong thân đập đất hoặc đập bê tông của các công trình thủy lợi. Việc phát triển phương pháp đo độ dẫn điện để phát hiện rò rỉ đối với các màng chống thấm, vải địa kỹ thuật, lớp phủ (không dẫn điện) hiện chưa có đơn vị nào công bố nghiên cứu cụ thể. Phương pháp được áp dụng phổ biến hiện tại là kỹ thuật điện áp cao nhằm đánh giá tính toàn vẹn của lớp sơn bảo vệ kim loại các kết cấu được lắp đặt ở môi trường biển, môi trường nóng ẩm.

Tại Trung tâm Đánh giá không phá hủy, nhóm nghiên cứu của Phòng Nghiên cứu và Triển khai công nghệ đã có những nghiên cứu hiệu ứng vật lý bước đầu về việc phát hiện rò rỉ trong lớp phủ không dẫn điện trên nền bê tông. Đây chính là cơ sở để thực hiện đề tài cấp Cơ sở nhằm nghiên cứu đầy đủ về các đặc tính của phương pháp, chế tạo thiết bị thử nghiệm và xây dựng các quy trình kỹ

thuật phát hiện rò rỉ trong lớp chống thấm với mô hình phòng thí nghiệm. Từ đó, mở ra hướng áp dụng phương pháp này vào việc phát hiện rò rỉ trong lớp phủ chống thấm, hạn chế ăn mòn kèm theo đó cũng hướng đến khả năng nghiên cứu chế tạo hoàn thiện các dạng thiết bị khác nhau trong tương lai.

2. NGHIÊN CỨU CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA KỸ THUẬT ĐIỆN THẾ THẤP

2.1 Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Thông qua việc chế tạo khối bê tông có kích thước: 3500x300x150 (mm) và bê tông cốt thép có kích thước 4500x300x150 (mm) có sẵn 01 cọc

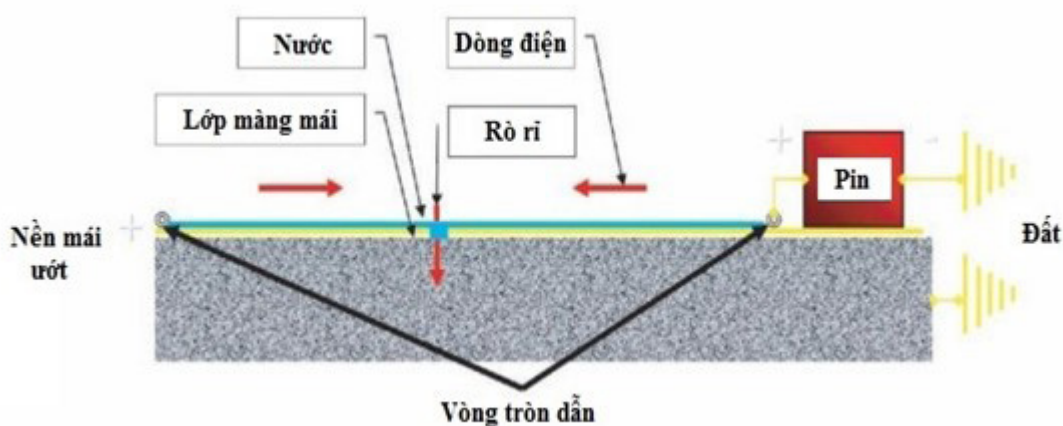


Hình 1. Chế tạo các mẫu bê tông

thép được cài sâu vào trong lòng bê tông và được sơn phủ 03 lớp sơn chống thấm không dẫn điện có tổng chiều dày trong khoảng từ 50 μm đến 3500 μm .

Nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp kiểm

tra điện áp thấp để tiến hành thử nghiệm, nghiên cứu. Đầu tiên mạch điện được phát triển thông qua một nền dẫn điện mà dây nối đất từ thiết bị thử nghiệm được gắn vào. Sau đó, một dây đồng được đặt thành một vòng tròn trên màng và được



Hình 2. Nguyên lý làm việc của phương pháp điện áp thấp

gắn vào mặt dương của thiết bị thử nghiệm. Toàn bộ khu vực mái sau đó được làm ướt bằng nước, cho phép dòng điện di chuyển tự do khắp toàn bộ mặt trên của lớp sơn và tạo ra điện tích dương đồng nhất. Trong mạch điện này, lớp sơn hoạt động như một vật cách ly giữa bề mặt tích điện dương và nền dẫn điện được coi là mặt đất. Khi có một lỗ thủng qua lớp sơn, mạch điện được kết nối và với việc sử dụng các công cụ đo nhạy và đầu dò hướng, hướng của dòng điện có thể được theo dõi và xác định vị trí lỗ thủng (hình 2).

Thử nghiệm điện áp thấp cho phép phát hiện được những thay đổi nhỏ của cường độ dòng điện, đồng thời vẫn đảm bảo được các yếu tố an toàn về điện, không đòi hỏi phải có những biện pháp đặc biệt,

phù hợp với năng lực chế tạo và thử nghiệm tại Trung tâm Đánh giá không phá hủy.

2.2. Thiết bị sử dụng để kiểm tra

Hệ thiết bị đo kỹ thuật điện áp thấp được sử dụng bao gồm:

- a) Nguồn cấp: Dòng DC có thể thay đổi điện áp trong dải từ 9VDC – 90VDC, công suất nối ra không nhỏ hơn 15W, trở kháng phối hợp của thiết bị không nhỏ hơn 1MΩ.
- b) Đầu đo: 01 đầu đo đáp ứng thử nghiệm ở cấu hình quét ngang.
- c) Công cụ đo bao gồm: Đồng hồ vạn năng đo thể trong dải phạm vi đến 100V, đo dòng từ 0,1μA đến 1A.



Hình 3. Bộ nguồn cung cấp dòng điện DC và đầu đo kiểm tra điện áp thấp

2.3. Quá trình tiến hành thí nghiệm

2.3.1 Kiểm tra tính dẫn điện của khối bê tông

a) Tiến hành kiểm tra với khối bê tông khô

Các bước tiến hành kiểm tra khả năng dẫn điện của khối bê tông khô như sau:

- Vệ sinh bề mặt, phẳng mặt bê tông khô;
- Thiết lập hệ trục tọa độ trên mặt phẳng bê tông với khoảng cách đơn vị là 10 cm tính từ góc “0” (cọc thép);
- Tạo mạch điện và tiến hành đo bê tông bằng đầu đo ứng với các mức điện áp thấp: 9V, 12V,

18V, 24V, tại các khoảng cách đã xác định theo trục tọa độ.

b) Tiến hành kiểm tra với khối bê tông ướt

Tương tự như kiểm tra với khối bê tông khô, ta quét một lớp nước lên bề mặt khối bê tông và ứng với các mức điện áp như với bê tông khô tiến hành đo dòng điện truyền qua khối bê tông sau các mốc thời gian (ngay sau khi quét 10, 30, 60, 120 phút) tại các điểm đã đánh dấu trên trục tọa độ.

2.3.2. Tiến hành kiểm tra tính cách điện của lớp phủ trên nền bê tông

Các bước tiến hành kiểm tra:

- Đầu tiên, tiến hành thi công lớp sơn phủ chống thấm lên bề mặt bê tông đã được làm sạch và để khô. Bề dày trung bình của lớp sơn phủ từ 1500 - 2500 μ m;
- Sau khi lớp sơn khô, thiết lập lại trục tọa độ

nhằm xác định khoảng cách với điểm đối đất (tương tự như với bê tông khô);

- Tiến hành đo dòng điện (đo khô) tại các điểm đã đánh dấu;
- Tiến hành phun nước lên từng vị trí trên trục tọa độ đã đánh dấu và tiến hành đo khảo sát.

2.3.3 Tiến hành kiểm tra phát hiện và xác định vị trí thấm qua lớp phủ

Các bước tiến hành kiểm tra như sau:

- Tiến hành tạo lỗ thủng lần lượt tại các vị trí đã đánh dấu theo tọa độ trên bề mặt lớp sơn phủ.
- Phun nước lên bề mặt lớp sơn đã đánh thủng và khảo sát sự phụ thuộc của giá trị dòng điện vào các giá trị: điện áp, khoảng cách và thời gian.
- Tăng số lỗ thủng trên bề mặt lớp sơn lên 2, 3, 4, 5 lỗ và tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng giữa diện tích vết thủng tới dòng điện rò rỉ qua lớp sơn phủ.



Hình 4. Vị trí đánh thủng màng sơn chống thấm

3. KẾT QUẢ

3.1 Đo kiểm tra tính ổn định của bộ nguồn DC

Qua quá trình kiểm tra, với mỗi mức điện trở khác nhau: giá trị hiệu điện thế (V) và cường độ

dòng điện (μ A) nói ra của bộ nguồn có tính ổn định các giá trị sai lệch không quá 5%, không xuất hiện hiện tượng sụt giảm đột ngột, công suất nói ra của bộ nguồn đảm bảo yêu cầu của thiết bị. Do đó, bộ thiết bị đảm bảo yêu cầu và phù hợp để

ngghiên cứu ứng dụng kỹ thuật điện áp thấp.

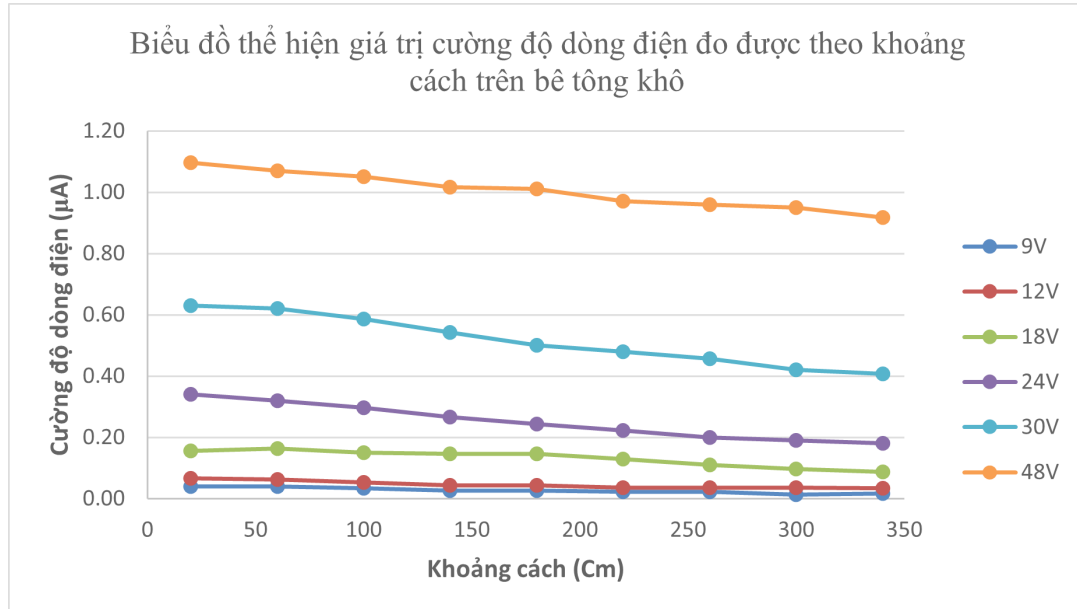
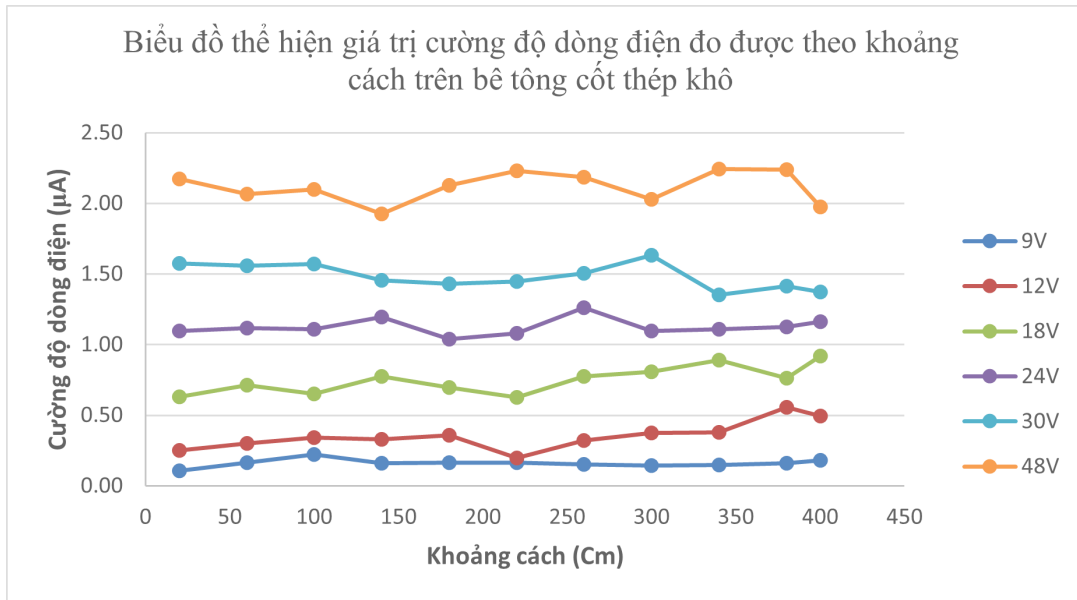
3.2. Kiểm tra tính dẫn điện của khối bê tông

a) Tiến hành kiểm tra với khối bê tông khô

Biểu đồ thể hiện đo giá trị dòng điện trên bê tông

khô tại từng điểm đo với các mức điện áp tương ứng.

Với kết quả trên, ta có thể nhận định điện trở suất của bê tông khô là rất cao, do đó khả năng dẫn điện trong bê tông khô tương đối yếu.



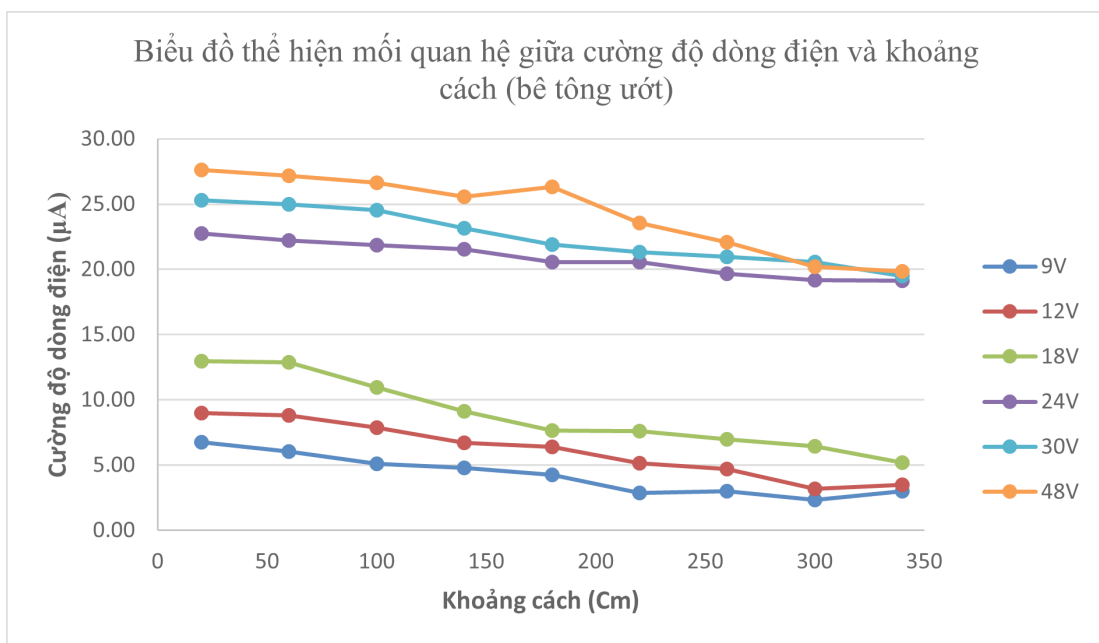
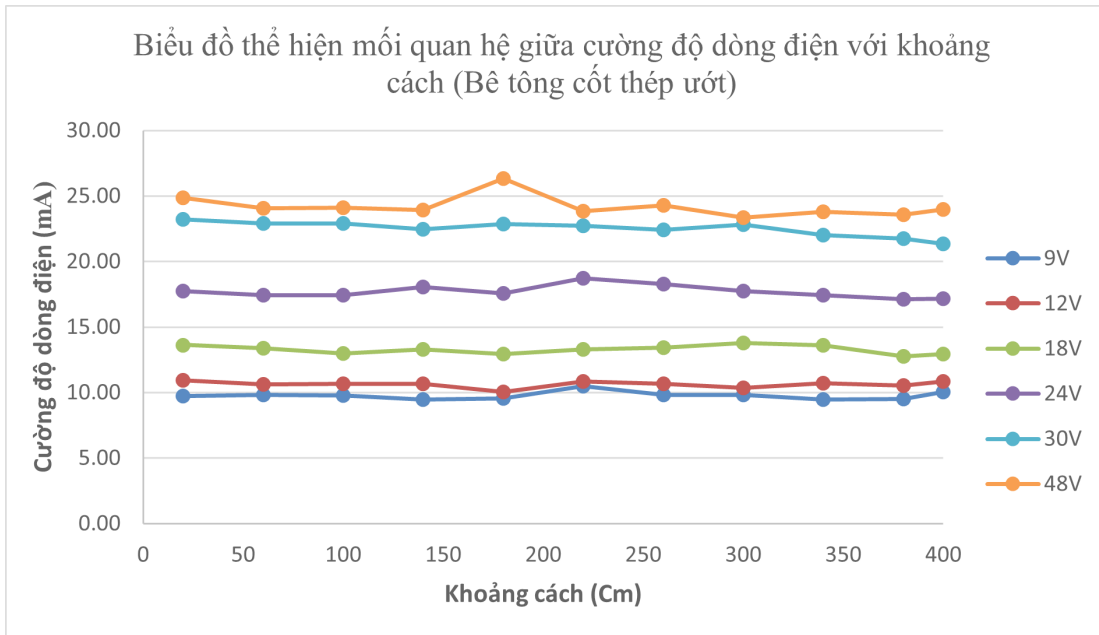
b) Tiến hành kiểm tra với khối bê tông ướt

Biểu đồ thể hiện giá trị cường độ dòng điện trung bình trên bê tông ướt tại các mức điện áp tương ứng sau thời gian thấm 30 phút.

Khi tưới nước lên trên bề mặt bê tông, các hạt nước sẽ thấm thấu và lấp đầy các lỗ trống bên

trong cấu trúc bê tông, hiện tượng hydrate hóa xảy ra trong bê tông, các điện tử theo “nước tự do” khuếch tán lên bề mặt bê tông. Bê tông lúc này dẫn điện.

Ta có thể nhận thấy, sau thời gian thấm 30 phút, giá trị cường độ dòng điện ghi nhận được trên



đồng hồ đo tăng mạnh và có sự khác biệt rõ nét so với lúc đo trên bê tông khô.

Giá trị cường độ dòng điện ghi nhận được trên bê tông cốt thép cao hơn sơ với bê tông và không bị phụ thuộc vào khoảng cách đo với vị trí nổi đất.

3.3. Kiểm tra tính cách điện của lớp phủ trên nền bê tông

a) Tiến hành đo chiều dày lớp phủ

Tiến hành đo bề dày lớp sơn bằng thiết bị đo

PosiTector 200. Đo 4 điểm trên trục đã đánh dấu, mỗi điểm đo 5 lần, ta có bảng số liệu bề dày trung bình của lớp sơn phủ tại Bảng 1.

b) Tiến hành đo khảo sát tính cách điện của lớp sơn phủ

- Khảo sát đo dòng điện trên màng sơn khô: Tiến hành đo dòng điện tại các điểm khảo sát, thiết bị ghi nhận cho kết quả bằng “0” µA.

- Khảo sát đo dòng điện trên màng sơn ướt (phun nước trên bề mặt lớp sơn), tiến hành đo tại

Bảng 1. Bảng số liệu chiều dày lớp sơn phủ

Đơn vị đo: μm

| Số lần đo Vị trí đo | | | | | | Trung bình | Độ lệch chuẩn | Sai số chuẩn |
|------------------------|------|------|------|------|------|---------------|---------------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| 50 cm | 2356 | 2376 | 2369 | 2373 | 2368 | 2368,4 | 7,64 | 3,41 |
| 100 cm | 2271 | 2274 | 2266 | 2278 | 2280 | 2273,8 | 5,59 | 2,50 |
| 150 cm | 2362 | 2363 | 2359 | 2370 | 2324 | 2355,6 | 18,12 | 8,10 |
| 200 cm | 2373 | 2372 | 2358 | 2377 | 2336 | 2363,2 | 16,81 | 7,52 |
| 250 cm | 2356 | 2375 | 2374 | 2361 | 2364 | 2363,2 | 8,28 | 3,70 |
| 300 cm | 2371 | 2368 | 2324 | 2375 | 2359 | 2363,2 | 20,65 | 9,23 |
| 350 cm | 2357 | 2375 | 2386 | 2372 | 2357 | 2363,2 | 12,46 | 5,57 |

Bảng 2. Bảng giá trị cường độ dòng điện (μA) truyền qua màng sơn khi sơn chống thấm ướt theo thời gian

Đơn vị đo: μA

| Mốc thời gian | Khoảng cách | Điện thế | | | |
|---------------|-------------|----------|-----|-----|-----|
| | | 9V | 12V | 18V | 24V |
| 10 phút | 100 cm | 0 | 0 | 0 | 0,1 |
| | 200 cm | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 300 cm | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 400 cm | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 phút | 100 cm | 0 | 0 | 0 | 0,1 |
| | 200 cm | 0 | 0 | 0 | 0,1 |
| | 300 cm | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 400 cm | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 60 phút | 100 cm | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 200 cm | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 |
| | 300 cm | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 400 cm | 0 | 0 | 0 | 0 |

các điểm đánh dấu với các mức điện thế 9V, 12V, 18V, 24V với các mốc thời gian thấm khác nhau, ta có bảng số liệu như tại Bảng 2.

Với kết quả trên, ta thấy lớp sơn đảm bảo tính chống thấm và cách điện. Lớp sơn ngăn cách hoàn toàn nước từ bên ngoài thấm ngược vào bê tông. Giá trị dòng điện đo được khi tưới nước là rất nhỏ, chỉ là giá trị của nền nhiều do lớp sơn âm một lượng điện tích nhỏ có thể truyền qua.

3.4. Kiểm tra phát hiện và xác định vị trí thấm qua lớp phủ

Dùng một kim nhọn đường kính 0,63 mm lần lượt tiến hành tạo các vết thủng nhân tạo trên bề mặt sơn chống thấm và tiến hành tưới nước lên bề mặt sơn đã bị thủng. Tiến hành đo lần lượt với số vết thủng tăng dần từ 1, 2, 3, 4, 5 ta thu được giá trị trung bình của dòng điện ở các mức điện áp: 9V, 12V, 18V, 24V, 30V, 48V tại các mốc thời gian sau khi tưới nước cho từng vị trí thủng là:

30 phút.

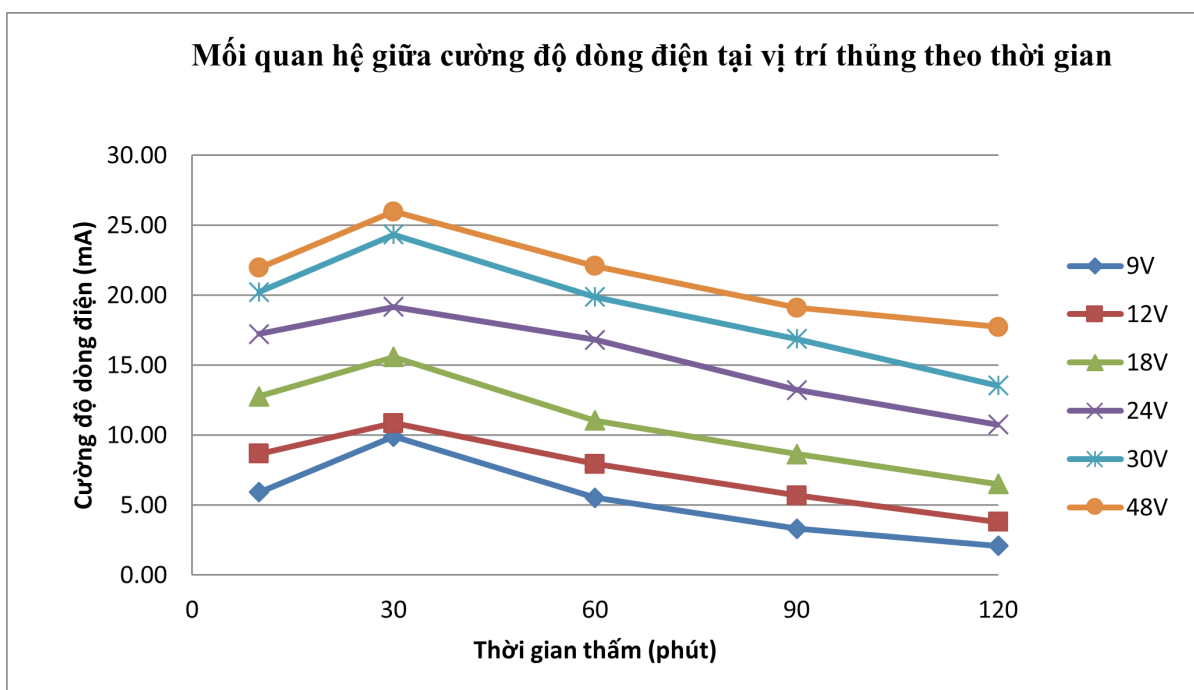
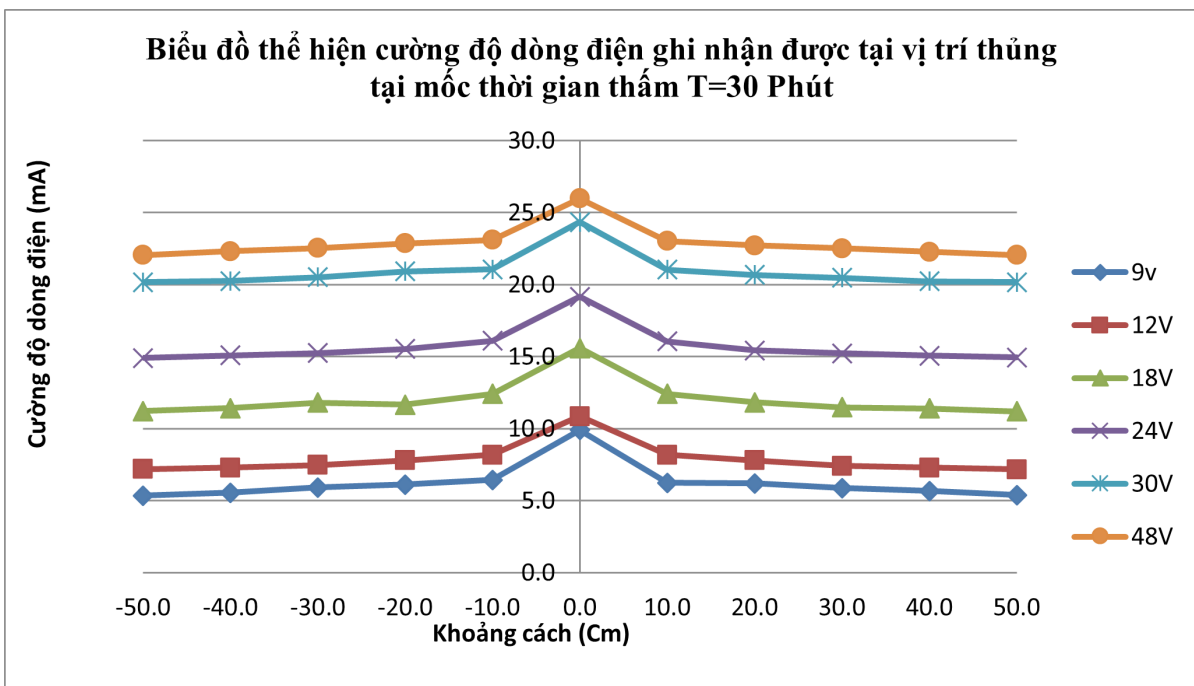
Từ đó, ta có các biểu đồ thể hiện sự phụ thuộc của giá trị dòng điện đo được khi lớp sơn bị đánh thủng vào các giá trị: Điện áp, khoảng cách và thời gian.

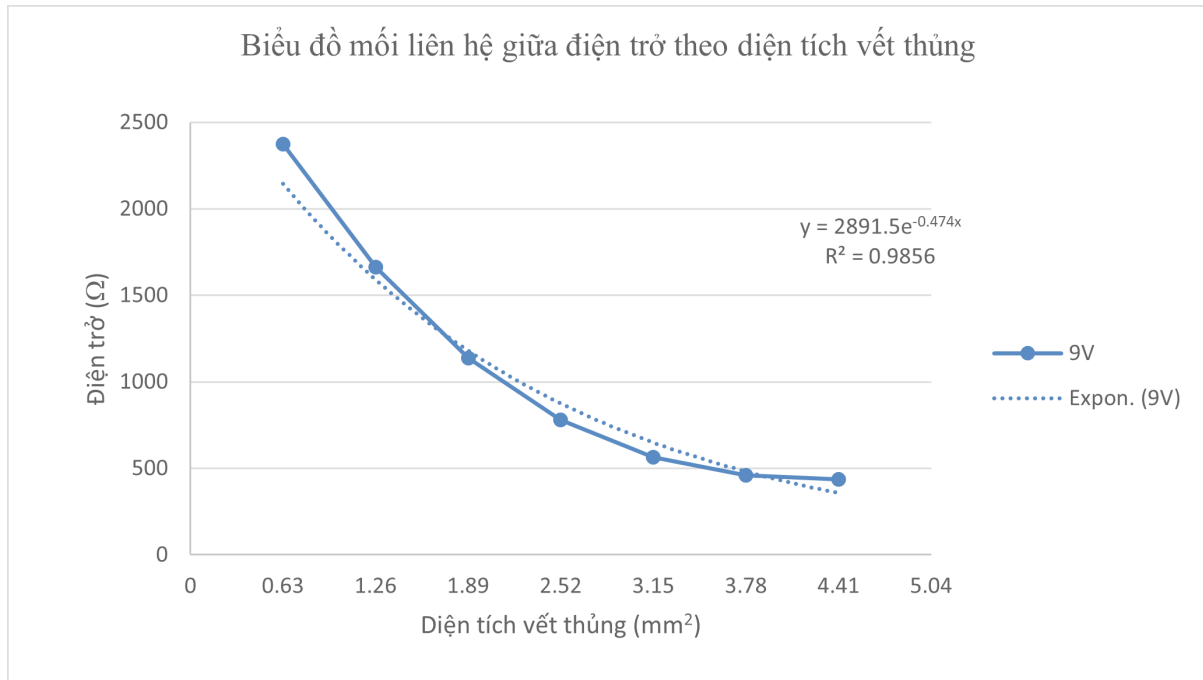
Dựa vào bảng số liệu và các biểu đồ dưới đây ta thấy:

- Giá trị dòng điện tăng cao cho thấy hiệu ứng có dòng điện rò rỉ qua màng sơn, màng sơn không toàn vẹn;

- So sánh với bảng 2, giá trị cường độ dòng điện đo được là rất rõ ràng, thể hiện hiệu ứng truy tìm bất liên tục của lớp sơn là khả thi;

- Việc dò tìm vị trí thủng trên bê tông cốt thép không bị phụ thuộc vào khoảng cách giữa vị trí





nối tiếp đất và vị trí đo;

- Cường độ dòng điện ghi nhận được phụ thuộc vào thời gian thấm của nước vào bê tông, cường độ dòng điện tăng dần theo thời gian thấm và dần ổn định khi đạt trạng thái bão hòa sau đó giảm dần do lượng nước trong bê tông dần bốc hơi.

- Điện áp đầu ra từ bộ nguồn càng cao thì cường độ dòng điện rò rỉ qua màng càng lớn;

- Cường độ dòng điện ghi nhận được phụ thuộc vào kích thước của vết thủng, kích thước vết thủng càng lớn dòng điện rò rỉ qua màng thấm càng cao, giá trị cường độ dòng điện ghi nhận được càng lớn.

- Với thiết bị đo dòng điện có độ nhạy tới $0,1\mu A$ cho phép phát hiện vết thủng có kích thước nhỏ nhất $0,63\text{ mm}$, phạm vi khảo sát đối với bê tông lên tới 4m (giới hạn bởi mẫu bê tông thử nghiệm).

- Cọc nối đất là một cọc kim loại được ghim vào bất kỳ vị trí nào trên bề mặt bê tông, nhằm tạo một điểm kết nối nguồn điện với nền bê tông. Trong quá trình kiểm tra, điểm nối đất phải được cách ly với lớp nước trên bề mặt lớp phủ nhằm ngăn cách dòng điện truyền trực tiếp qua lớp nước tới thiết bị đo gây ra hiện tượng đoản mạch.

- Khi thí nghiệm, nhóm thấy rằng với các vết thủng nhỏ nếu di chuyển đầu dò quá nhanh đồng hồ đo sẽ không kịp ghi nhận được vị trí có cường độ dòng điện cao nhất, từ đó có thể đánh giá sai về vị trí của vết thủng hoặc có thể bỏ sót vết thủng. Do đó, khi di chuyển đầu dò trên lớp phủ để tránh bỏ sót các lỗ thủng nhỏ thì tốc độ di chuyển đầu dò không vượt quá 100mm/s .

- Khi kiểm tra bằng kỹ thuật điện áp thấp cần phải kiểm soát và cách ly các vết thủng đã phát hiện, các khu vực gần các cống rãnh và các khu vực có nền thay đổi vì có thể làm giảm khả năng ghi nhận của thiết bị dẫn đến chỉ thị kết quả không chính xác.

4. KẾT LUẬN

Từ các số liệu ghi nhận được trong quá trình thực hiện thí nghiệm, nhóm nghiên cứu nhận thấy phương pháp áp dụng kỹ thuật điện áp thấp có hiệu ứng vật lý tốt, có thể được ứng dụng để phát hiện và định vị vị trí thấm qua màng lớp sơn phủ chống thấm, không dẫn điện trên nền bê tông.

Bộ thiết bị mà nhóm nghiên cứu chế tạo hoàn toàn đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật của kỹ thuật

điện áp thấp trong việc phát hiện và định vị vị trí thủng trên màng lớp sơn phủ chống thấm, không dẫn điện trên nền bê tông.

Với năng lực của nhóm nghiên cứu có thể tiến hành việc nghiên cứu đầy đủ về các đặc tính của phương pháp, chế tạo thiết bị thử nghiệm và các dạng lớp phủ cơ bản phục vụ quá trình nghiên cứu làm cơ sở để tiến đến chế tạo hoàn thiện thiết bị, xây dựng các quy trình kỹ thuật phát hiện rò rỉ trong lớp chống thấm với mô hình phòng thí nghiệm.

Các kết quả trên có thể mở ra hướng nghiên cứu và áp dụng phương pháp này vào việc phát hiện rò rỉ điện qua lớp phủ chống thấm, hạn chế ăn mòn kèm theo đó cũng hướng đến khả năng nghiên cứu chế tạo hoàn thiện các dạng thiết bị khác nhau trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] ACI 515.2R-13: Guide to Selecting Protective Treatments for Concrete- American Concrete Institute -38800 Country Club Drive - Farmington Hills, MI 48331 - U.S.A;
- [2] Integrity Testing by Remo Carolino. RRC, PE – August 2004- RCI, Inc – online.org;
- [3] ASTM D7877-14: Standard Guide for Electronic Methods for Detecting and Locating Leaks in water-proof Membranes;
- [4] ASTM D6747 Guide for Selection of Techniques for Electrical Detection of Leaks in Geomembranes;
- [5] Kết quả nghiên cứu ban đầu của nhóm thực hiện năm 2017 để chứng minh tính khả thi phương pháp tại dự án Vietinbank Tower.

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ KEO SILICA LÀM NGUYÊN LIỆU CHO PHÂN BÓN LÁ

Đoàn Thị Thu Hiền
Viện Công nghệ xạ hiếm

Công nghệ nano đã được phát triển nhanh trong thời gian gần đây và ứng dụng trong nông nghiệp đang thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học và quản lý nhằm giảm thiểu sử dụng hóa chất nông nghiệp và ô nhiễm môi trường do lạm dụng phân bón và thuốc bảo vệ thực vật. Phân bón lá nano silica đang được kỳ vọng như một trong những giải pháp hữu ích cho sự phát triển nông nghiệp xanh và bền vững. Trong nghiên cứu này, keo silica được điều chế từ nước thủy tinh theo phương pháp trao đổi ion để sử dụng như nguyên liệu cho phân bón lá. Hai yếu tố ảnh hưởng đến độ ổn định của sản phẩm keo silica là độ pH và nhiệt độ già hóa đã được khảo sát. Kết quả cho thấy dải pH phù hợp để thu được dung dịch keo silica ổn định là 9 – 10. Nhiệt độ già hóa để sản phẩm đạt sự ổn định là từ 70°C đến 90°C. Điều kiện xử lý sản phẩm tối ưu được lựa chọn là pH = 9 và nhiệt độ già hóa là 70°C. Sản phẩm ổn định sau 6 tháng lưu giữ ở điều kiện thường.

1. MỞ ĐẦU

Silic là nguyên tố cần thiết đối với sự phát triển khỏe mạnh của nhiều loại thực vật, đặc biệt là đối với các loại cây thân thảo có hàm lượng Si cao như: lúa, ngô và mía. Silic ảnh hưởng đến sự tổng hợp lignin. Chẳng hạn, vách tế bào của rễ cây lúa mì thiếu Si cho thấy tỷ lệ lignin bị sụt giảm trong khi đó tỷ lệ các phenolic gia tăng [1]. Nhờ vào sự tích lũy Si trong lớp tế bào biểu bì, sức chịu đựng của cây đối với sự xâm nhập của nấm bệnh tốt hơn [2]. Kết quả nghiên cứu trên nhiều loại cây trồng chứng tỏ hàm lượng silic cao trong cây có ảnh hưởng tích cực đến khả năng chống chịu của cây trước sự tấn công của sâu bệnh [3]. Đặc biệt đối với cây lúa và ngũ cốc, Si giúp lá mọc thẳng đứng hơn, giảm đổ ngã do mưa gió, tăng cường quang hợp, tăng hiệu lực và hiệu quả của cả phân bón hóa học cũng như phân bón hữu cơ [4, 5].

Nguyên tố silic rất phổ biến trong tự nhiên và tồn tại ở nhiều dạng, chủ yếu ở dạng dioxit SiO_2

(silic dioxit, hay silica). Tuy nhiên, không phải Si dạng nào cây cũng có thể hấp thụ được. Điều này làm cho nhiều cây bị thiếu silic dù được trồng trong đất giàu silic. Khả năng hấp thụ Si của cây trồng cũng khác nhau, phụ thuộc vào giống cây và nồng độ của axit silicic hòa tan trong đất. Ví dụ, cùng tỷ lệ của axit silicic hòa tan, lúa hấp thụ cao hơn đậu từ 10-20 lần. Những cây trong cùng họ thì sự hấp thụ Si tỷ lệ thuận với hàm lượng axit silicic hòa tan trong đất.

Cây dễ dàng hấp thụ silic nhất ở dạng axit silicic H_4SiO_4 [1, 6], đây là dạng silic thường được đưa vào phân bón lá chứa keo nano silica. Cho đến nay, dung dịch keo silica có thể được sản xuất từ nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp vi nhũ tương đảo ngược, phương pháp đốt cháy bằng ngọn lửa nhiệt độ cao và phương pháp sol-gel... Phương pháp vi nhũ tương đảo ngược có nhược điểm chính là chi phí cao và khó loại bỏ các chất hoạt động bề mặt trong sản phẩm cuối

cùng, dù có thể ứng dụng để tạo ra các lớp phủ lên các hạt nano để gắn các nhóm chức năng khác nhau [7].

Phương pháp phân hủy tiền chất chứa kim loại bằng ngọn lửa nhiệt độ cao, còn được gọi là ngưng tụ hơi hóa học (CVC) [8], cũng là phương pháp phổ biến để tổng hợp các hạt nano silica. Quá trình CVC tổng hợp các hạt nano bằng cách phản ứng hydro và oxy với silic tetrachlorua (SiCl_4). Nhược điểm chính của phương pháp này là khó kiểm soát kích thước hạt, hình thái và thành phần pha [5] dù đã được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp các hạt nano silica thương mại ở dạng bột.

Phương pháp sol-gel đã được sử dụng rộng rãi trong việc điều chế keo silica từ nước thủy tinh trong nhiều thập kỷ để sản xuất vật liệu silica do có khả năng tạo ra các sản phẩm tinh khiết và đồng nhất. Phương pháp này bao gồm quá trình thủy phân và ngưng tụ các alkoxit kim loại như TEOS, TMOS, hoặc muối vô cơ dưới dạng natri silicat khi có mặt axit khoáng (ví dụ, HCl) hoặc bazơ (ví dụ, NH_3) làm chất xúc tác [9, 10]. Sự thủy phân dẫn đến sự hình thành các nhóm silanol từ các phân tử TEOS, sau đó là sự ngưng tụ/trùng hợp giữa các nhóm silanol (Si-O-Si) tạo thành toàn bộ cấu trúc silica.

2. NỘI DUNG

2.1. Đối tượng và Phương pháp

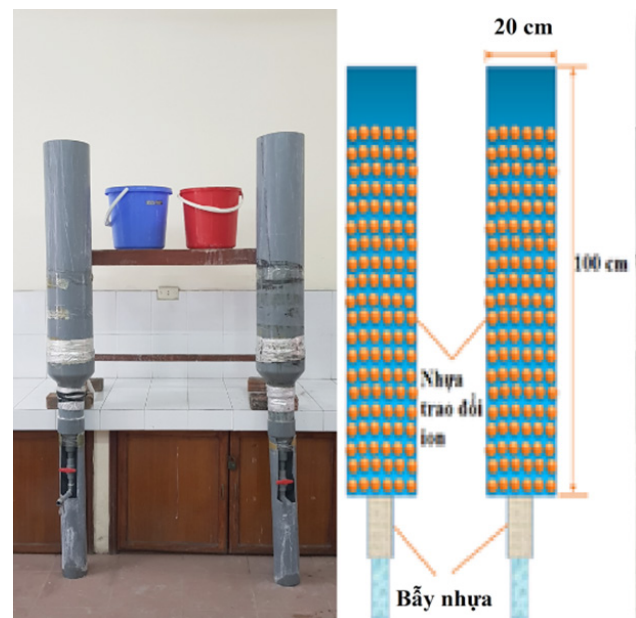
Dung dịch keo silica được điều chế bằng phương pháp trao đổi ion. Nhựa cation Amberlite IR120H được sử dụng trao đổi ion Na^+ có trong dung dịch nước thủy tinh bằng ion H^+ . Nhựa cation được tái sinh bằng dung dịch axit sulfuric.

Các hóa chất vào thiết bị bao gồm:

- Hóa chất: nước thủy tinh $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ ($x=2,5$), dung dịch axit sulfuric 5%, dung dịch amoniac 28%, chất bảo quản.

- Thiết bị và dụng cụ: hai cột trao đổi ion (hình 1) bao gồm ống nhựa $\Phi 22 \times 100 \text{cm}$ với dung tích nhựa khô tối đa 25lít/cột, hệ thống van, ống dẫn, lưới bẫy hạt nhựa, nhựa trao đổi cation Dupont IRC120 Na với dung lượng trao đổi 1.95eq/l, tủ gia nhiệt Binder ED115, Đức, thiết bị đo pH Laqua-PH1100, Horiba Scientific, Nhật, thiết bị đo pH cầm tay Hanna, Romania, hệ thiết bị phân tích ICP-OES, Horiba Scientific, Nhật...

Dung dịch sản phẩm sau quá trình điều chế sẽ được phân tích xác định hàm lượng SiO_2 và phân tích phân bố kích thước hạt.



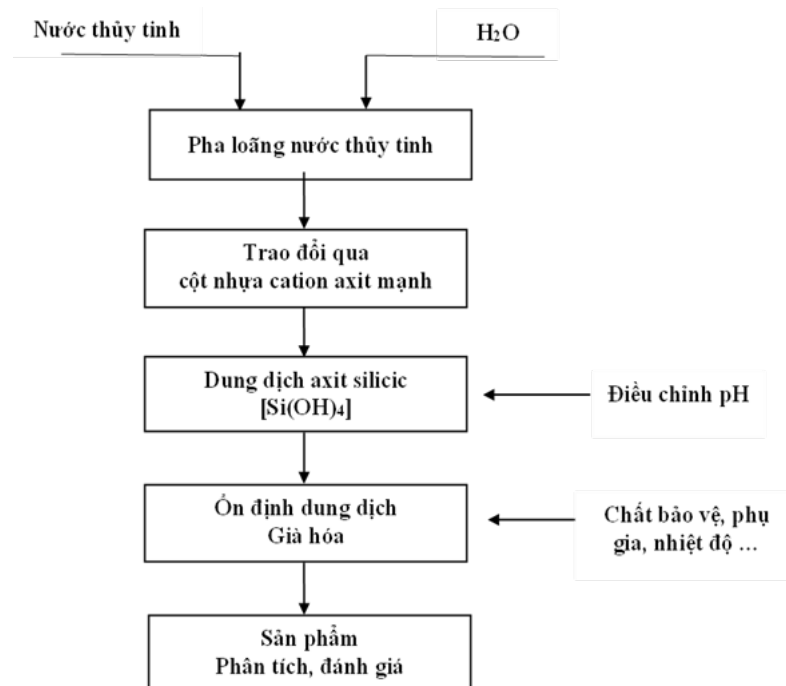
Hình 1. Hệ cột trao đổi ion

Tiến hành thực nghiệm

Quy trình thực nghiệm được mô tả như hình 2:

Bước 1: Pha loãng nước thủy tinh với nước theo lệ nước thủy tinh/nước = 1/9 và cho dung dịch này chảy qua cột chứa nhựa trao đổi cation axit mạnh (H^+) để tạo ra dung dịch axit silicic (dung dịch keo). Mục đích của bước này nhằm tạo ra dung dịch chứa 3-5 % SiO_2

Bước 2: Dung dịch axit silicic sau khi qua cột trao đổi có chứa nhựa trao đổi cation axit mạnh (H^+) thường có pH 5÷6 và không ổn định để tạo



Hình 2. Sơ đồ tổng hợp keo silica

gel. Dung dịch ổn định bằng cách đưa về môi trường kiềm (pH từ 7,5÷10) bằng các tác nhân như NaOH, KOH hoặc amoniac.

Bước 3: Già hóa dung dịch bằng nhiệt. Thời gian già hóa: 2 giờ và nhiệt độ già hóa từ 50°C đến 90°C. Quá trình nâng pH và già hóa với mục đích giúp axit silicic loãng dạng H_4SiO_4 chuyển về dạng $Si(OH)_4$ ổn định hơn và có thể lưu giữ từ 6 tháng trở lên.

Bước 4: Phân tích và đánh giá sản phẩm

Như trình bày trên Bảng 1, tổng số 11 mẫu sản phẩm sẽ được lấy ra theo từng chế độ khảo sát (độ pH và nhiệt độ già hóa) và sau đó được đưa đi phân tích các chỉ số cần thiết.

Nồng độ SiO_2 trong sản phẩm được xác định bằng

phương pháp khối phổ ICP-MS trên thiết bị ICP-OES tại viện Công nghệ xạ hiếm. Kích thước hạt nano silica trong dung dịch keo được xác định theo phương pháp tán xạ ánh sáng trên thiết bị phân tích hạt LitesizerTM 500 (ANTON PAAR) tại PTN Vật liệu vô cơ, viện Khoa học vật liệu, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tất cả các mẫu được lưu giữ tại phòng thí nghiệm ở điều kiện thường trong vòng 6 tháng. Sau 6 tháng, các mẫu sẽ được kiểm tra bằng trực quan xem liệu chúng có giữ được trạng thái lỏng và độ trong suốt như lúc đầu. Mẫu M11 chính là mẫu M3 được lưu giữ 6 tháng ở điều kiện thường trong phòng thí nghiệm. Đây là mẫu có độ pH và nhiệt độ già hóa nhỏ nhất trong số 10 mẫu ban đầu mà vẫn giữ được trạng thái ổn định sau thời

Bảng 1. Danh sách và ký hiệu các mẫu

| Tên mẫu | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 | M6 | M7 | M8 | M9 | M10 | M11* |
|------------------------------|-----|-----|----|-----|----|----|----|----|----|-----|------|
| pH | 7,5 | 8,5 | 9 | 9,5 | 10 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| Nhiệt độ già hóa (°C) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 70 |

gian lưu trữ.

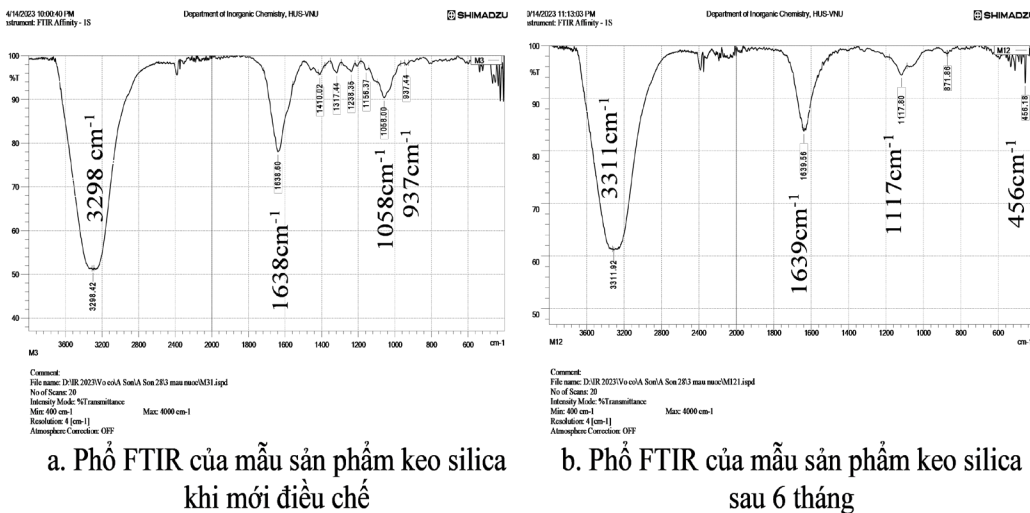
2.2. Kết quả

Để xác định cấu trúc của sản phẩm, mẫu dung dịch keo silica được phân tích trên máy quang phổ hồng ngoại (FTIR). Dải phổ được quét ở chế độ hấp thụ trong phạm vi 4000 đến 400 cm^{-1} .

Kết quả FTIR trong hình 3a và 3b cho thấy phổ hấp thụ rộng và mạnh quan sát được ở 3298 cm^{-1} và 3311 cm^{-1} là do dao động hóa trị của các phân tử OH, nước và Si – OH. Các pic quan sát được ở 1638 cm^{-1} và 1639 cm^{-1} là do dao động của phân tử nước và silanol OH. Đỉnh rộng 1058 cm^{-1} cho thấy dao động biến dạng của liên kết Si – O – Si. Đỉnh nhỏ quan sát được ở 937 cm^{-1} là liên kết Si – O – Si đặc trưng trong mạng Si – O₄. Dải xuất hiện ở

khoảng 456 cm^{-1} , cũng cho thấy các dao động đặc trưng của liên kết Si – O – Si. Với các kết quả phân tích phổ FTIR như trên có thể khẳng định trong dung dịch sản phẩm có tồn tại axit silicic. Trên bề mặt sản phẩm keo silica có nhiều nhóm chức chứa nước. Điều này sẽ làm tăng khả năng tan của keo silica và tăng hàm lượng axit silicic trong dung dịch, thuận lợi cho việc sử dụng làm phân bón lá.

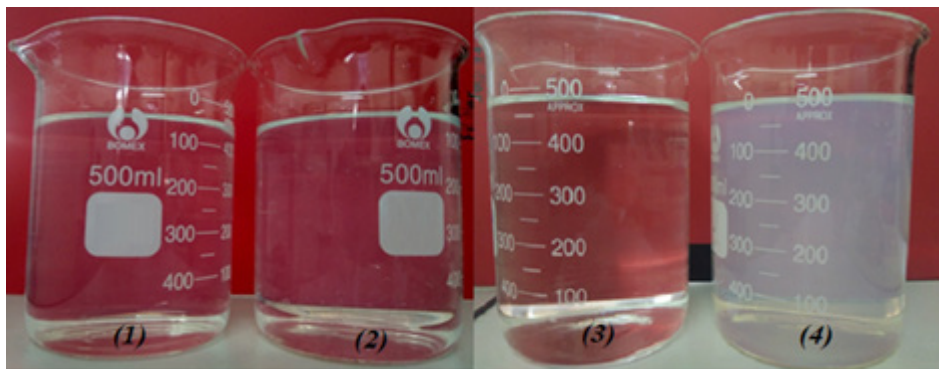
Sản phẩm keo nano silica thu được từ quá trình điều chế bằng phương pháp trao đổi ion là dung dịch không màu. Các mẫu sau khi lưu giữ 6 tháng được quan sát bằng mắt thường. Mẫu được xem là ổn định khi vẫn giữ được trạng thái lỏng và không thay đổi nhiều về màu sắc. Các sản phẩm không ổn định bị đóng rắn và có màu đục hơn so với ban đầu. Kết quả được thể hiện ở bảng 2.



Hình 3. Phổ FTIR của mẫu sản phẩm keo silica

Bảng 2. Khảo sát sự ổn định của các sản phẩm keo silica

| Tên mẫu | M1 | M2 | M3(M11) | M4 | M5 | M6 | M7 | M8 | M9 | M10 |
|-----------------------|---------------|---------------|---------|---------|---------|---------------|---------------|---------|---------|---------|
| pH | 7,5 | 8,5 | 9 | 9,5 | 10 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| Nhiệt độ già hóa (°C) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| Sau 6 tháng | Không ổn định | Không ổn định | Ổn định | Ổn định | Ổn định | Không ổn định | Không ổn định | Ổn định | Ổn định | Ổn định |

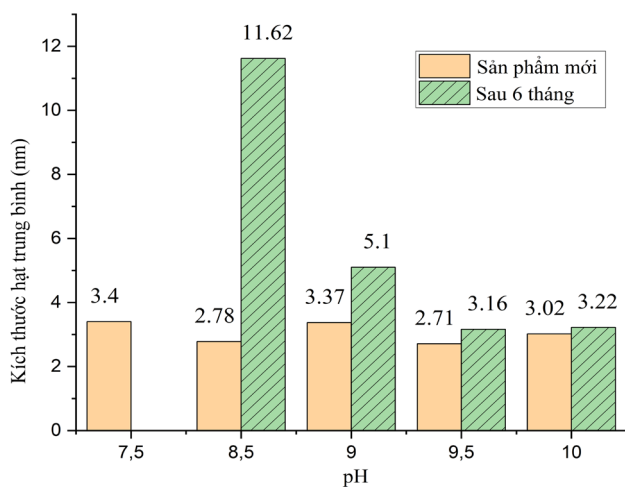


Hình 4. Một số sản phẩm keo nano silica sau 6 tháng

(1), (2), (3) là các mẫu ổn định, (4) mẫu đổi màu và đóng rắn

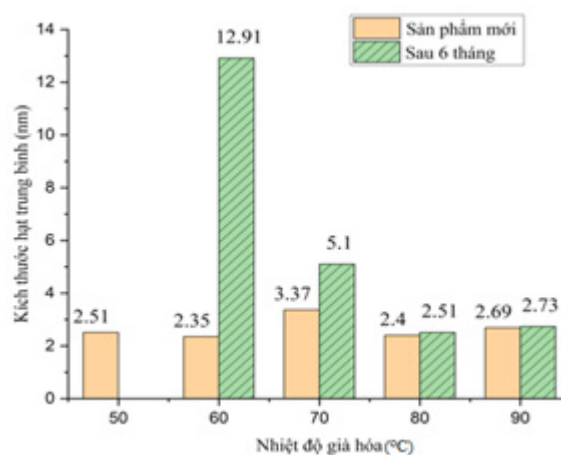
Mẫu M3 và mẫu M11 (M3 sau 6 tháng) sau khi phân tích hàm lượng SiO₂ cho kết quả như sau: mẫu M3 có hàm lượng SiO₂ là 3,8%, đối với mẫu M11 là 3,76%.

Kết quả đo kích thước hạt ở các mẫu được điều chỉnh pH ở 7,5; 8,5; 9; 9,5; 10, tương ứng với các mẫu từ M1 đến M5, được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của độ pH đến phân bố kích thước hạt nano silica

Với việc khảo sát ảnh hưởng của độ già hóa đến phân bố kích thước hạt nano silica ta được kết quả được mô tả qua các đồ thị hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa đến phân bố kích thước hạt nano silica

Mẫu sản phẩm keo silica được lưu trữ 6 tháng ở điều kiện thường được mang đi phân tích kích thước hạt và so sánh với mẫu mới điều chế. Như đã trình bày, mẫu M11 được lựa chọn để so sánh với chính nó lúc mới điều chế (M3). Kết quả đo kích thước hạt của hai mẫu này được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Phân bố kích thước hạt nano silica lúc mới điều chế và sau 6 tháng lưu trữ

| Thời gian | Nồng độ SiO ₂ (% theo M) | Trạng thái dung dịch | Kích thước hạt keo SiO ₂ .n H ₂ O (nm) |
|-------------|-------------------------------------|----------------------|--|
| Ban đầu | 3,80 | Lỏng | 4,75 |
| Sau 6 tháng | 3,76 | Lỏng | 5,60 |

2.3. Bàn luận

Kết quả phân tích hàm lượng cho thấy mẫu đại diện có hàm lượng SiO_2 là 3,8%. Mẫu lưu trữ 6 tháng cho kết quả hàm lượng SiO_2 là 3,76%. Như vậy, về mặt định lượng hàm lượng SiO_2 cho thấy mẫu không có nhiều thay đổi. Hai mẫu này cũng tương đồng nhau về màu sắc, độ trong suốt khi nhìn bằng mắt thường. Tuy nhiên, kết quả phân tích phân bố kích thước hạt ở Hình 5 cho thấy phân bố kích thước hạt giữa hai mẫu M3 và M11 đã có sự thay đổi dù kích thước hạt ở cả hai mẫu đều nằm trong khoảng từ 2 đến 10nm. Điều này giải thích vì sao chúng vẫn ở dạng trong suốt. Kết quả này phù hợp với những gì mà Sadegh Hasani đã đưa ra trong một bài báo của mình [11]. Ông cho rằng dung dịch phân tán hạt nano silica có kích thước hạt nhỏ ($< 10\text{nm}$) thì không màu, với kích thước hạt trung bình (10-20nm) thì bắt đầu có màu trắng do ánh sáng bị tán xạ nhiều hơn, còn khi kích thước hạt lớn ($> 20\text{nm}$) thì dung dịch sẽ có màu trắng đục.

Kết quả hình 3 cho thấy kích thước hạt của tất cả các mẫu đều phân bố trong khoảng từ 2 đến 10 nm cho tất cả các mẫu. Với $\text{pH} = 7,5$ và $\text{pH} = 9$, phân bố kích thước hạt của các mẫu này lệch về phía lớn hơn các mẫu còn lại. Mẫu với $\text{pH} = 9,5$ cho kết quả phân bố kích thước hạt tốt nhất với các hạt phần lớn tập trung trong khoảng 2-5nm đối với phân bố theo thể tích và 2-4nm đối với phân bố theo số hạt.

Ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa đến phân bố kích thước hạt được thể hiện trong Hình 4. Ta thấy rằng mẫu M8 cho kết quả phân bố kích thước hạt nằm trong khoảng từ 3 đến 10nm với phân bố theo thể tích và từ 2,8 đến 7,5nm với phân bố theo số hạt. Ngoài ra, các mẫu còn lại có phân bố kích thước hạt trong vùng có giá trị thấp hơn: từ 2 đến 6nm với phân bố theo thể tích và từ 2 đến 5 nm với phân bố theo số hạt. Trong đó, mẫu M9 cho phân bố kích thước hạt tốt nhất với kích

thước hạt tập trung ở khoảng 2-3,5nm.

Qua các khảo sát trên cho thấy, sản phẩm keo silica sau khi được điều chỉnh pH về môi trường kiềm với pH trong khoảng 9-10 và già hóa ở nhiệt độ 70-90°C thì có độ ổn định cao và có thể lưu trữ trong thời gian dài, ít nhất 6 tháng. Nghiên cứu của Sadegh và đồng nghiệp cũng chỉ ra rằng dung dịch phân tán hạt nano silica đạt trạng thái ổn định với khoảng pH là 9-12,5, nhiệt độ tốt nhất là 60-95°C [11]. Điều này là khá tương đồng với kết quả thực nghiệm trong nghiên cứu này. Sai khác nhỏ về nhiệt độ tối ưu có thể do sự khác biệt về cách bố trí thí nghiệm cũng như hóa chất điều chỉnh độ kiềm. Chúng tôi sử dụng amoniac trong khi Sadegh và đồng nghiệp sử dụng nước thủy tinh. Dù việc sử dụng nước thủy tinh để điều chỉnh độ pH là phương án tốt để tiết kiệm chi phí sản xuất, chúng tôi vẫn sử dụng amoniac vì mục đích sản phẩm là để chế tạo phân bón. Để tiến hành sản xuất sản phẩm dung dịch keo silica với số lượng lớn dùng làm nhiên liệu cho phân bón lá thì yếu tố giá thành vẫn cần được xem xét. Vì vậy, sản phẩm keo silica có độ pH là 9 và già hóa ở nhiệt độ 70°C được chúng tôi lựa chọn do tiết kiệm hóa chất và năng lượng mà sản phẩm vẫn giữ được sự ổn định trong thời gian dài.

3. KẾT LUẬN

Sản phẩm keo nano silica được điều chế theo phương pháp trao đổi ion không bị lẫn nhiều tạp chất không mong muốn do các phản ứng chủ yếu chỉ là các phản ứng trao đổi ion giữa dung dịch nước thủy tinh và nhựa trao đổi cation. Ngoài ra, với lớp nhựa trao đổi dày (gần 100 cm), các kết tủa nếu có sẽ được giữ lại trong lớp hạt nhựa này và được rửa trôi trong quá trình tái sinh nhựa. Do vậy, sản phẩm thu được không màu, trong suốt.

Sản phẩm dung dịch keo nano silica sau khi điều chỉnh pH phù hợp (9-10) và già hóa (ở 70-90°C)

thì có độ ổn định cao. Sản phẩm chứa các hạt có kích thước nhỏ (<10 nm) và ở dạng dung dịch axit silicic có thể được cấy trồng hấp thụ dễ dàng. Sản phẩm được điều chỉnh pH = 9 và già hóa ở 70°C được lựa chọn để sản xuất, ngoài tính ổn định của sản phẩm, có xem xét đến hiệu quả kinh tế.

Đây là sản phẩm có tiềm năng lớn ứng dụng làm phân bón lá cho cây trồng, nhất là cây thân thảo. Tuy nhiên, cần có thêm các thử nghiệm thực tế trên cây trồng để chứng minh tính hiệu quả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Iler, R. K. (1979), *The Chemistry of Silica*; John Wiley & Sons: New York.
- [2] Liberman, A.; Mendez, N.; Trogler, W. C.; Kummel, A. C., “Synthesis and Surface Functionalization of Silica Nanoparticles for Nanomedicine”, *Surf. Sci. Rep.*, 69, 132-158, 2014.
- [3] Nagabovanalli B. Prakash, Nagaraj H., Vasuki N., Siddaramappa R., Itoh S. (2002), Effect of recycling of plant silicon for sustainable rice farming in South India, 17th WCSS, 14 – 21 August 2002, Thailand.
- [4] Raven, J. A., The transport and function of silicon in plants. *Biological reviews*, 58(2), 179-207, 1983.
- [5] Matichenkov V. V., Calvert D. V., “Silicon as a beneficial element for sugarcane”, *Journal American Society of Sugarcane Technologists*, Vol.22, pp. 21-29, 2002.
- [6] Wason, S. K., “Synthetic Silicas”, *Handbook of Fillers for Plastics*; Katz, H. S., Milewski, J. V., Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, pp. 165-201, 1987.
- [7] Liberman A, Mendez N, Trogler WC, Kummel AC “Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine”, *Surf Sci Rep*, 69(2–3):132–158, 2014.
- [8] Lê Văn Hải, Hà Thúc Huy (2010), “Tổng hợp nano silica từ vỏ trấu”, Hội nghị Khoa học lần thứ 7, Đại học KHTN - Đại học QG Tp.HCM.
- [9] FAO (2014), FAOSTAT database collections. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- [10] K. W. Njenga, E. Nyaboga, J. M. Wagacha, F. B. Mwaura, “Silicon Induces Resistance to Bacterial Blight by Altering the Physiology and Antioxidant Enzyme Activities in Cassava”, *World Journal of Agricultural Research*, Vol. 5, No. 1, 42-51, 2017.
- [11] Sadegh, H. S., Rashidi, A., Adinehnia, M., & Montakhaba, N., “Facile and economic method for preparation of nano-colloidal Silica with controlled size and stability”, *International Journal of Nano Dimension*, 5(2): 177-185, 2014.

NGHIÊN CỨU TIẾP CẬN PHƯƠNG PHÁP PHÁT HIỆN KHUYẾT TẬT VÀ BẤT THƯỜNG TRÊN ĐƯỜNG ỐNG THÉP ÁP LỰC CAO DỰA TRÊN KỸ THUẬT NHỚ TỪ KIM LOẠI

Đặng Công Minh

Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp

Sử dụng kỹ thuật từ trường trong kiểm tra không phá hủy (NDT) đã được áp dụng cho các đường ống kim loại áp suất cao, bao gồm kiểm tra rò rỉ từ thông (MFL) và kiểm tra nhớ từ (MMT). Gần đây, công nghệ phát triển đã giúp các cảm biến từ trường phát hiện những biến đổi nhỏ do hiện tượng từ giảo nghịch tại các bất liên tục do ứng suất. Tuy nhiên, từ dư sinh ra từ quá trình từ hóa của trường địa từ đối với đường ống kim loại cũng được biết là gây nhiễu và làm khó khăn trong việc xác định chính xác vị trí bất liên tục. Báo cáo này tập trung vào việc xây dựng mô hình phân bố từ trường tại vị trí bất liên tục và sử dụng phương pháp biến đổi entropy-wavelet để lọc nhiễu, nhằm xác định vị trí bất liên tục dọc theo đường ống.

Kết quả này cung cấp cơ sở khoa học để tối ưu hóa thiết kế và đo đạc cho hệ đo từ trường nhằm phát hiện bất liên tục, hỗ trợ nghiên cứu đề tài khoa học cấp cơ sở “Nghiên cứu tiếp cận phương pháp phát hiện bất liên tục và bất thường đường ống thép áp lực cao dựa trên kỹ thuật nhớ từ kim loại”

1. GIỚI THIỆU

Các hoạt động khai thác và vận chuyển dầu được diễn ra liên tục với tần suất cao, khiến cho các đường ống kim loại phải hoạt động liên tục không ngừng nghỉ. Khi đó, các ống kim loại phải chịu áp suất lớn bên trong cộng với độ ăn mòn của nước biển và đôi khi là những va chạm với các vật từ bên ngoài trong thời gian dài sử dụng khiến chúng dần mất an toàn và dễ dẫn đến sự cố. Hiểu được điều đó, các kỹ thuật kiểm tra không phá hủy (NDT) đã sớm ra đời nhằm phát hiện sớm các vị trí bất liên tục tiềm năng như: kỹ thuật từ trường gồm có kiểm tra rò rỉ từ thông (MFL), kiểm tra bằng kỹ thuật từ nhớ (MMT); kỹ thuật siêu âm (UT) và kỹ thuật soi đường ống bằng tia X, tia gamma (gamma scan). L. Clapham cùng

các cộng sự đã sử dụng kỹ thuật rò rỉ từ thông (MFL) để phát hiện các bất liên tục cơ học [1]. M. Witoś và các cộng sự đã có một báo cáo về việc sử dụng kỹ thuật từ nhớ kim loại (MMT) để phát hiện sớm các vết nứt kim loại bị từ hóa từ bởi trường địa từ [2]. Giữa kỹ thuật MFL và MMT có một điểm khác biệt quan trọng đó là MFL chủ yếu dựa trên nguyên lý rò rỉ từ thông và yêu cầu từ hóa vật liệu, trong khi MMT dựa trên từ trường tự nhiên của vật liệu và không yêu cầu từ hóa nhờ hiện tượng từ giảo nghịch. Tuy nhiên, một bài toán phức tạp cần giải quyết đó là tín hiệu từ trường dị thường của các hình dạng bất liên tục khác nhau và nhiễu từ trường tự nhiên từ bên ngoài vật thể cần kiểm tra. Để giải quyết vấn đề đó, các phương pháp như phương pháp giảm

nhiều trung bình (box-car average), phép biến đổi Fourier (FT) và biến đổi wavelet (WT) đã được đề xuất để giảm nhiễu. Neelakantan cùng các cộng sự lần đầu tiên đã giới thiệu về phương pháp giảm nhiễu trung bình (box-car average) [5], tuy nhiên phương pháp này dễ dàng làm méo và biến dạng tín hiệu nghiêm trọng khi kích thước cửa sổ lớn. James W. Cooley và John W. Tukey đã lần đầu tiên giới thiệu về phép biến đổi Fourier [6]. M. Farooq Wahab cùng các cộng sự đã ứng dụng thành công phép biến đổi Fourier rời rạc để lọc nhiễu trong tín hiệu [7], tuy nhiên điểm mạnh của việc lọc nhiễu bằng biến đổi Fourier chỉ phù hợp với những dạng tín hiệu có tính chu kỳ rõ ràng và tần số ổn định, còn đối với những dạng tín hiệu có tần số không ổn định thì tín hiệu có thể bị sai lệch và biến dạng.

Do đó, để giải quyết vấn đề nhiễu từ trường dị thường trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phép biến đổi entropy-wavelet vốn có ưu điểm trong việc phân tích và lọc nhiễu đối với những dạng tín hiệu có tần số không ổn định như tín hiệu từ trường dị thường tại các vị trí bất liên tục. Bên cạnh đó, phương pháp tỷ số ESER (Energy to Shannon-entropy rate) [11] được lựa chọn làm tiêu chí xác định một họ wavelet phù hợp với mục tiêu nghiên cứu của bài báo này.

2. NỘI DUNG

2.1. Đối tượng và phương pháp

2.1.1. Mô hình phân bố không gian từ trường

2.1.1.1. Sự phụ thuộc của từ trường vào ứng suất

[13] D.C. Jiles cùng các cộng sự đã mô tả rằng, ứng suất σ có thể làm biến dạng từ trường tương tự như cách mà trường từ ngoài có thể làm biến dạng một thanh sắt dựa trên hiệu ứng từ giao. [14] Jianwei Li và Minqiang Xu đã mô tả từ trường hiệu dụng là Heff ghi nhận được tại vị trí bất liên tục,

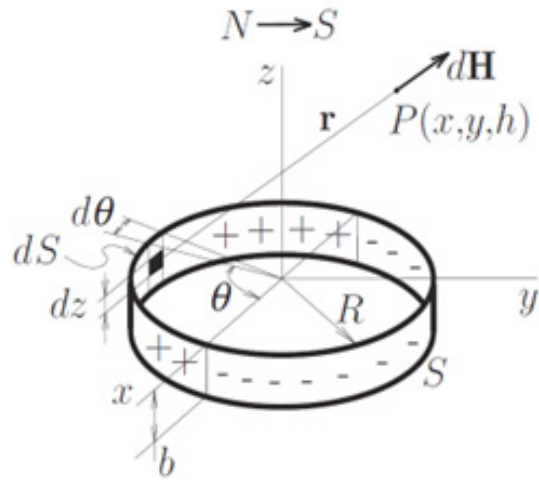
từ trường hiệu dụng được mô tả như sau:

$$H_{eff} = H + \alpha M + \frac{3}{2} \frac{\sigma}{\mu_0} \frac{d\lambda}{dM} (\cos \theta - \nu \sin \theta) \quad (1)$$

Trong đó, H là từ trường ngoài tự nhiên tại khu vực đặt đường ống kim loại; αM là độ từ hóa liên kết miền domain trong vật liệu kim loại, với α là độ liên kết các domain từ và M là độ từ của vật liệu; $\frac{d\lambda}{dM}$ là sự thay đổi của hệ số từ giao theo độ từ hóa kim loại; σ là ứng suất lên nội bề mặt ống kim loại, μ_0 là độ từ thẩm của đường ống kim loại, θ là góc hợp bởi hướng của ứng suất và từ trường ngoài H và ν là hệ số Poisson của vật liệu.

2.1.1.2. Mô hình phân bố dị thường từ trường trong không gian được gây ra bởi bất liên tục có hình dạng cố định

a) Bất liên tục có dạng lỗ hình trụ



Hình 1. Biểu diễn vector lưỡng cực của bất liên tục dạng lỗ hình trụ [12]

Xem xét Hình 1, minh họa một bất liên tục nhỏ hình trụ trên bề mặt của mẫu ống. Giả định rằng kích thước của bất liên tục này rất nhỏ so với bán kính ống. Bề mặt trên của mẫu nằm trong mặt phẳng xy, với tâm của vùng trên cùng bất liên tục trùng với góc tọa độ. Bất liên tục có bán kính R và độ sâu $b < R$. Không gian nửa trên bất liên tục được định nghĩa bởi $z > 0$. Một điểm bất kỳ

P trong không gian nửa trên này được xác định bởi tọa độ (x, y, h) , với $h > 0$ được gọi là khoảng cách lift-off.

Từ tích trên một điểm thuộc bề mặt dS được tính bởi:

$$dp = \sigma dS = M \cdot nds = M \times n \times \cos(\overline{M, n}) dS \quad (2)$$

Do góc hợp bởi M và n phụ nhau với góc θ trong Hình 1 nên trong Pt (10) ta biến đổi lại như sau,

$$dp = M \times n \times \cos(\overline{M, n}) dS = M \times \sin \theta dS \quad (3)$$

Từ trường tại điểm P(x, y, h) phân tử từ tích dp được cho bởi [12] công thức sau:

$$d\mathbf{H} = \frac{dp}{4\pi r^3} \mathbf{r} = \frac{M \sin \theta dS}{4\pi r^3} \mathbf{r} \quad (4)$$

Trong đó, vector từ trường dị thường tại điểm

$$P(x, y, h) \text{ là: } \mathbf{H} = \int_s \frac{M \sin \theta \mathbf{r}}{4\pi r^3} dS \quad (5)$$

Trong đó, $dS = Rdz d\theta$ và từ Hình 1, ta có

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j} + r_z \mathbf{k} \\ &= (x - R \cos \theta) \mathbf{i} + (x + R \sin \theta) \mathbf{j} + (h - z) \mathbf{k} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Rightarrow \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{MR}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-b}^0 \frac{r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j} + r_z \mathbf{k}}{(r_x^2 + r_y^2 + r_z^2)^{3/2}} \sin \theta dz d\theta \quad (7)$$

b) Bất liên tục có dạng lỗ hình lập phương

Dựa vào các Pt. (5), (6) và (7) trong phần trước, ta có thể dễ dàng suy luận một cách tương tự để thiết lập phương trình mô tả từ trường bên trong bất liên tục có dạng hình lập phương như sau (với chiều dài là l và chiều rộng là w),

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j} + r_z \mathbf{k} \\ &= (x - w) \mathbf{i} + (y \pm l) \mathbf{j} + (h - z) \mathbf{k} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Rightarrow \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{M}{4\pi} \int_{-w}^w \int_{-z}^0 \frac{r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j} + r_z \mathbf{k}}{(r_x^2 + r_y^2 + r_z^2)^{3/2}} dw dz \quad (9)$$

2.1.2. Lọc nhiễu bằng phương pháp biến đổi Fourier

Lọc nhiễu bằng biến đổi Fourier là một phương pháp khá phổ biến trong xử lý tín hiệu. Biến đổi Fourier là một công cụ toán học quan trọng dùng để chuyển đổi một tín hiệu từ miền thời gian sang miền tần số và ngược lại. Có hai loại biến đổi Fourier chính: biến đổi Fourier liên tục và biến đổi Fourier rời rạc [15]. Tuy nhiên, để thực hiện được lọc nhiễu bằng biến đổi Fourier tín hiệu phải được ghi nhận bằng thiết bị có thông số cụ thể về tần số lấy mẫu hoặc chu kỳ lấy mẫu hoặc nhiễu mô phỏng phải được tạo bằng các hàm xác định có tần số ổn định. Hơn thế nữa việc thiết lập ngưỡng để khử nhiễu phải được thực hiện trong miền tần số, điều này ám chỉ rằng tín hiệu nhiễu cần phải được cô lập và hiển thị một cách rõ ràng để có thể ước tính nhằm lọc nhiễu một cách chính xác.

Như đã trình bày tại phần giới thiệu, nhiễu từ trường dị thường là các giá trị thăng giáng ngẫu nhiên và không có tần số ổn định. Do đó, sẽ không có lợi nếu sử dụng phép biến đổi Fourier để biến đổi và lọc nhiễu trong trường hợp được đề cập của bài báo này.

2.1.3. Lọc nhiễu bằng phương pháp biến đổi wavelet rời rạc

Biến đổi wavelet rời rạc (DWT - Discrete Wavelet Transform) là một phương pháp biến đổi tín hiệu rất mạnh mẽ trong xử lý tín hiệu và hình ảnh. Ưu điểm của phép biến đổi wavelet là có thể xử lý tín hiệu phức tạp và không ổn định chẳng hạn như trong các lĩnh vực tín hiệu nhiễu từ trường [10], điện tâm đồ ECG [16], lọc nhiễu trong khối phổ kế [17], v.v. DWT của một tín hiệu $x(t)$ được tính thông qua việc phân tích tín hiệu này thành các thành phần khác nhau bằng các hàm wavelet $\psi(t)$. Các thành phần này bao gồm các hệ số chi tiết d_j (detail coefficients) và hệ số xấp xỉ a_j

(approximation coefficients)[8-10]. Khi áp dụng DWT, tín hiệu ban đầu được phân tích thành hai phần (Hệ pt. (10)). Trong đó, $\phi_j[n]$ là hàm tỷ lệ (scaling function) và $\psi_j[n]$ là hàm sóng wavelet.

$$\begin{cases} a_j = \sum_n x[n] \cdot \phi_j[n] \\ d_j = \sum_n x[n] \cdot \psi_j[n] \end{cases} \quad (10)$$

Để khử nhiễu trên mỗi lớp con chi tiết, ngưỡng cứng T_j được thiết lập để so sánh với các giá trị tuyệt đối của mỗi hệ số thuộc các lớp con ở cấp độ j và được định nghĩa như sau:

$$T_j = \frac{Med(d_j)}{0.6475} \sqrt{2 \log_e N} \quad (11)$$

Trong đó, σ là độ lệch chuẩn của các hệ số trong mỗi lớp con d_j tại cấp độ được lựa chọn j , N là độ dài mẫu của tín hiệu gốc và $Med(d_j)$ là toán tử trung vị của lớp con chi tiết cấp j [9].

2.1.4. Tiêu chí lựa chọn họ wavelet

Như đã đề cập tại phần giới thiệu về phép biến đổi wavelet, được chúng tôi mạnh mẽ đề xuất để phân tích và xử lý những dạng tín hiệu có tần số không ổn định. Tuy nhiên trong mỗi lĩnh vực xử lý tín hiệu, sẽ có những phương pháp khác nhau được sử dụng làm tiêu chí lựa chọn wavelet phù hợp.

[9] Lijun Xu và Yong Yan đã sử dụng phương pháp “vanishing moments” để làm tiêu chí lựa chọn họ wavelet. Trong lý thuyết wavelet, “vanishing moments” (hay “khoảnh khắc mất mát”) đề cập đến một đặc tính của một hàm wavelet, một hàm wavelet có n “vanishing moments” nghĩa là tích phân liên tục của hàm wavelet nhân với bất kỳ đa thức nào có bậc nhỏ hơn n sẽ bằng không. Điều này có nghĩa rằng, wavelet có thể phát hiện các thành phần của tín hiệu tương ứng với các đa thức bậc thứ $n-1$. Như vậy, đặc trưng căn bản của phương pháp này đó là tìm số bậc đa thức thứ n

cao nhất trong một đoạn tín hiệu liên tục, từ bất kỳ phần nào của tín hiệu gốc. Sau đó, một hàm wavelet có n “vanishing moment” tương ứng sẽ được lựa chọn làm tiêu chí wavelet để phân tích và xử lý tín hiệu. Tuy nhiên, một nhược điểm của phương pháp này đó là rất khó khăn trong việc xác định một cách chính xác bậc đa thức cao nhất với tín hiệu có tần số không ổn định và dạng tín hiệu biến đổi liên tục không theo nguyên tắc. Do đó, trong bài báo này chúng tôi mạnh mẽ đề xuất việc sử dụng phương pháp “vanishing moments” làm tiêu chí lựa chọn họ wavelet để phân tích tín hiệu từ trường gốc có lẫn dạng tín hiệu từ trường dị thường là không có lợi về thời gian và tiến trình xử lý tín hiệu.

Một phương pháp khác đã được [11] Gao cùng các cộng sự giới thiệu, đó là sử dụng giá trị lớn nhất khi so sánh các tỷ lệ giữa tổng các năng lượng trên hiệu của tổng các Shannon Entropy của các lớp chi tiết khi phân tách gói wavelet (Energy to Shannon Entropy Rate hay còn được gọi là ESER). Trong phương pháp này, năng lượng cao trong một số ít các hệ số wavelet đã cho thấy xác định đúng tương đối họ wavelet bằng cách tập trung vào các phần quan trọng của tín hiệu. Bên cạnh đó, Shannon entropy thấp cho thấy một wavelet phù hợp, nghĩa là tín hiệu sau khi biến đổi sẽ có cấu trúc rõ ràng và ít phức tạp hơn [18].

Cuối cùng, tỷ số ESER là một dấu hiệu mạnh mẽ rằng wavelet đã được chọn phù hợp, giúp tối ưu hóa quá trình phân tích các dị dạng trong tín hiệu thô. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng các thuật toán chứa 105 các hàm wavelet sẵn có trong thư viện Pywave của ngôn ngữ lập trình Python như: Haar, Daubechies, Biorthogonal, Reverse Biorthogonal, Coiflets, Symlets. Tiêu chí này được đề xuất để lựa chọn một họ wavelet phù hợp từ 105 wavelet từ các họ wavelet khác nhau của tín hiệu ban đầu.

$$ESER = \frac{E_{d_i}[n]}{SE_{d_i}[n]} = \frac{\sum_{i=1}^J \sum_{n=1}^N |d_i[n]|^2}{-\sum_{i=1}^N p_i \cdot \log_2 p_i}, p_i = \frac{|d_{i,j}[n]|^2}{E_{d_{i,j}}[n]}$$

Trong đó, $J = \log_2(N)$ là cấp độ sâu nhất khi phân tách gói wavelet và $N = N_j$, ($1 < j < J$) là độ dài của mỗi mảng chi tiết (d_j) khi biết đôi wavelet rời rạc. E_{d_j} là tổng các giá trị năng lượng trên mỗi mức và SE_{d_j} là tổng giá trị Shannon entropy của mỗi mức cho tiết (d_j).

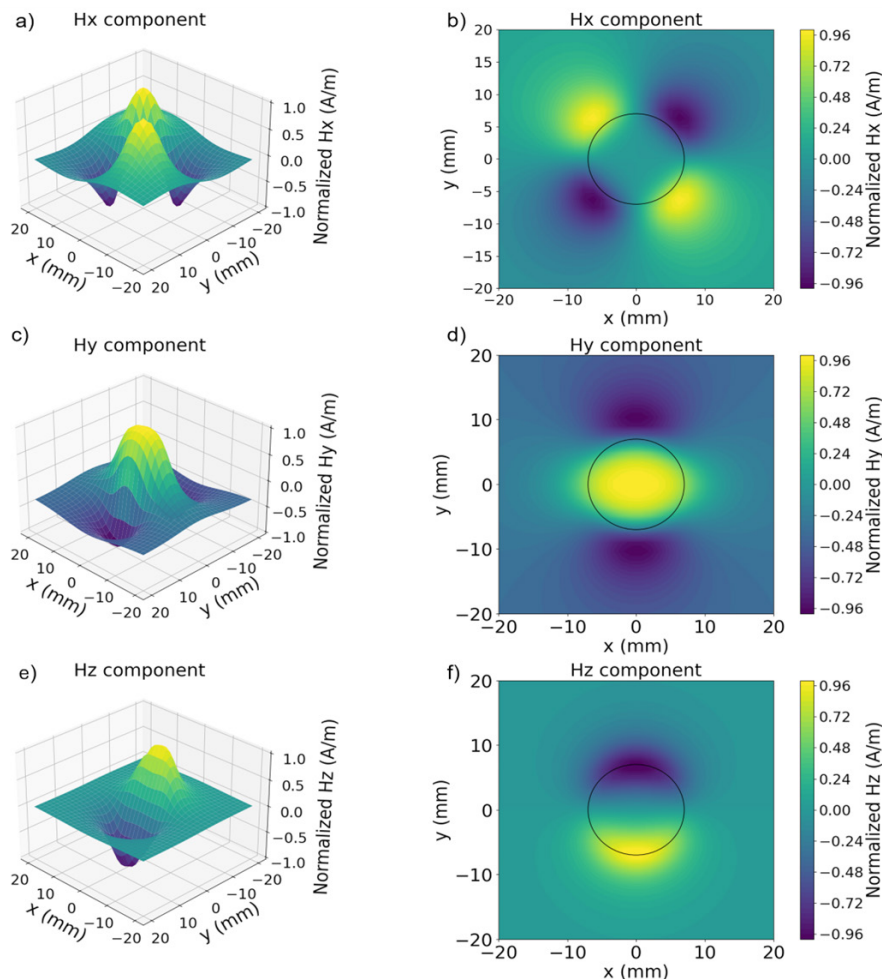
2.2. Kết quả

2.2.1. Kết quả mô phỏng không gian từ trường dị thường

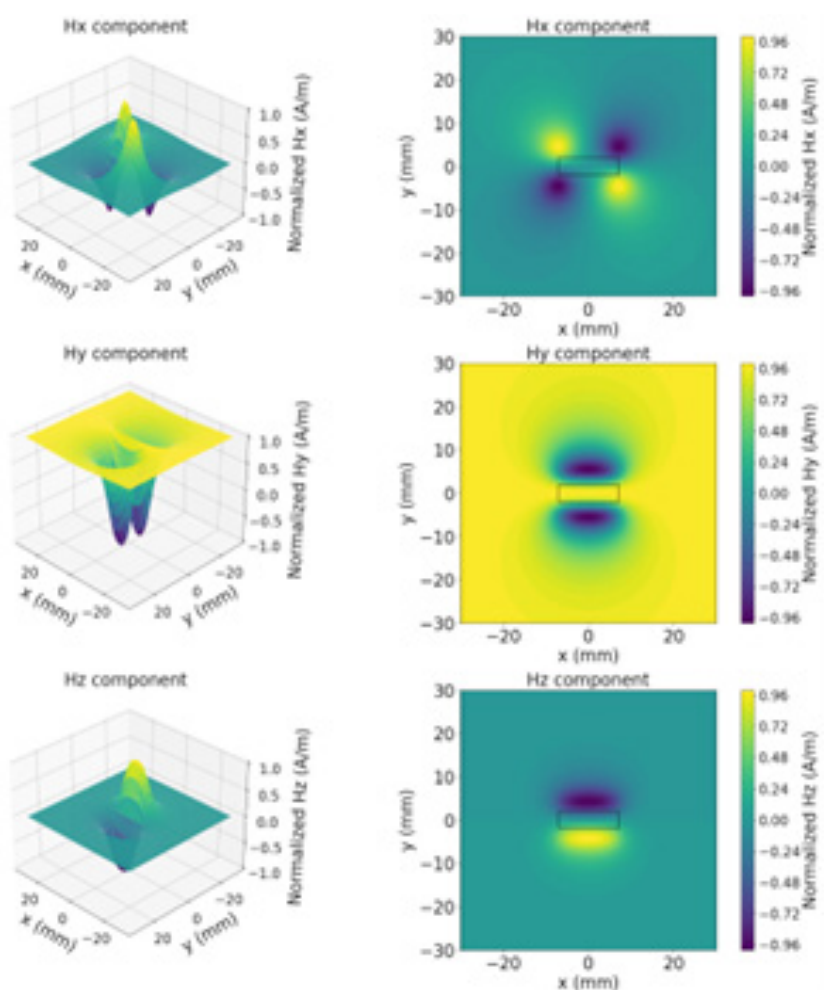
Dựa theo kết quả mô phỏng từ trường bất liên tục

của Dutta cùng các cộng sự [12] và các kết quả khử nhiễu bằng biến đổi wavelet của Song [10] về phát hiện các bất thường từ trường từ các vết bất liên tục được tạo trên bề mặt đường ống kim loại. Chúng tôi đã mô phỏng từ trường dị thường đối với bất liên tục dạng lỗ hình lăng trụ và bất liên tục dạng lỗ hình lập phương và cho kết quả như Hình 2 và Hình 3 dựa vào Pt. (7) và Pt. (9). Kết quả mô phỏng sử dụng các thông số như sau:

- Bất liên tục có dạng lỗ hình trụ: Độ từ hóa $M = 1$ (A/m), bán kính bất liên tục $R = 7$ (mm), chiều cao $b = 3$ (mm) và khoảng cách lift-off = 3 (mm).
- Bất liên tục có dạng lỗ hình lập phương: Độ từ hóa $M = 1$ (A/m), chiều dài $a = 14$ (mm), chiều rộng $b = 2$ (mm), chiều cao $c = 3$ (mm) và khoảng cách lift-off = 3 (mm).



Hình 2. Kết quả mô phỏng từ trường dị thường của bất liên tục có dạng lỗ hình trụ



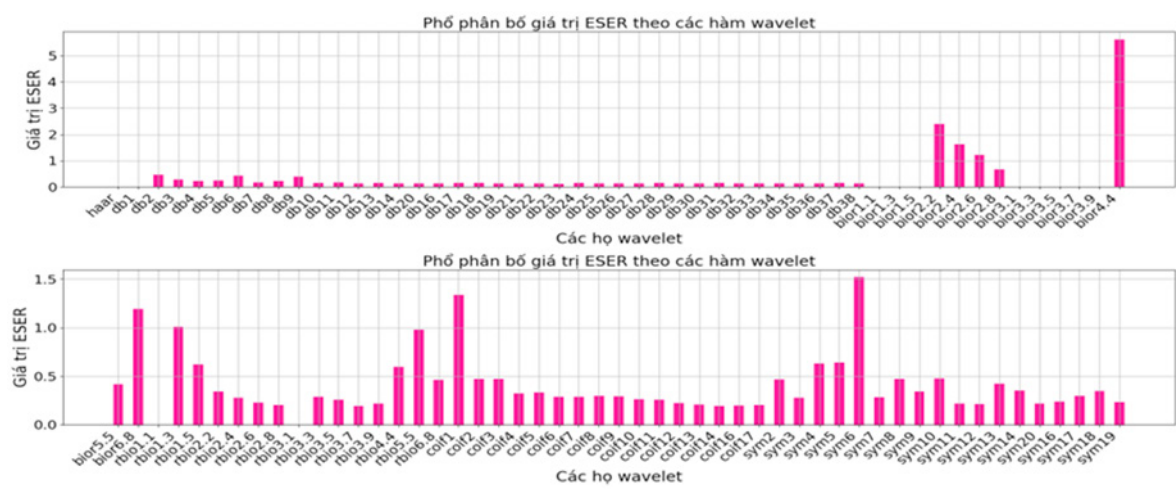
Hình 3. Kết quả mô phỏng từ trường dị thường của bất liên tục có dạng lỗ hình lập phương

2.2.2. Kết quả lọc nhiễu từ trường tự nhiên bằng entropy-wavelet

2.2.2.1. Lựa chọn wavelet

Trong báo cáo này, chúng tôi tập trung mô phỏng

cho trường hợp cảm biến từ trường ghi nhận được tín hiệu của hai bất liên tục, gồm một dạng lỗ hình trụ và một dạng lỗ hình lập phương với các thông số mô phỏng như phần 2.2.1. dọc theo trục y của đường ống (Hình 4). Từ trường tự nhiên sẽ được



Hình 4. So sánh các giá trị ESER của 105 wavelet

tạo bằng phương pháp gieo số ngẫu nhiên hàm phân phối Gauss có giá trị trung bình $\mu = 0.01$ và độ lệch chuẩn $\sigma = 0.005$ (Hình 6 (c) và (d)). Bằng cách cộng tín hiệu từ trường tự nhiên vào tín hiệu mô phỏng từ trường gốc của hai bất liên tục, chúng tôi thu được tín hiệu từ trường gốc lẫn nhiễu. Sử dụng tiêu chí lựa chọn wavelet bằng phương pháp entropy-wavelet từ Pt. (10), bằng việc tính toán giá trị ESER với 105 wavelet. Như đã đề cập tại phần II.1.4. giá trị ESER cao nhất sẽ một dấu hiệu mạnh mẽ rằng wavelet đã được chọn phù hợp trong số 105 wavelet từ 6 họ wavelet có sẵn trong thư viện Pywave (Python).

Sau tính toán chúng tôi nhận thấy rằng, giá trị ESER đối với wavelet 'Bior4.4' thuộc họ wavelet 'Reverse Biorthogonal' có giá trị lớn nhất (Hình 4). Do đó, wavelet 'Bior4.4' là phù hợp nhất để phân tách wavelet rời rạc tín hiệu từ trường gốc có nhiễu trong trường hợp này.

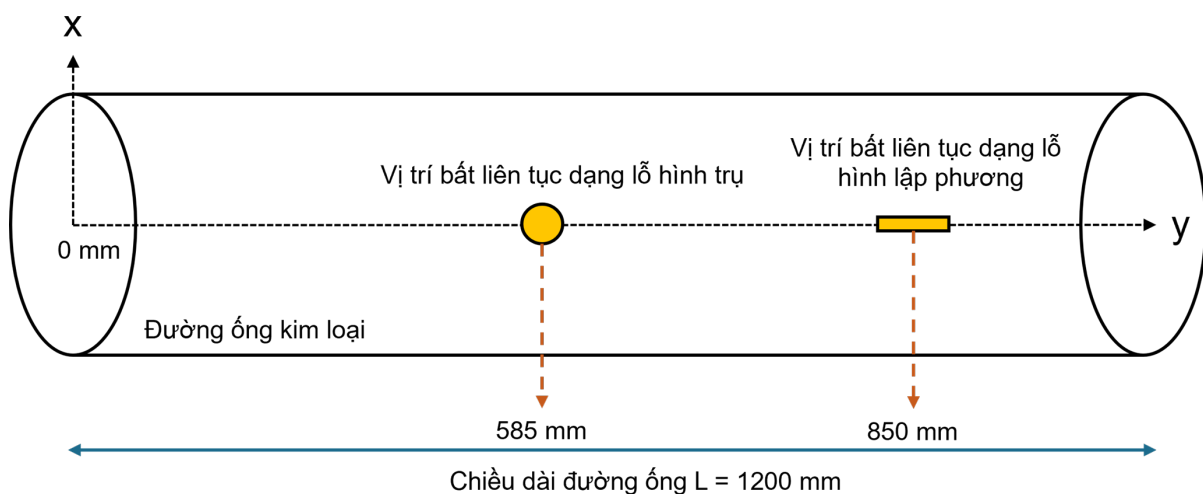
2.2.2.2. Khử nhiễu và tái tạo tín hiệu

Bài toán cụ thể được mô phỏng trong báo cáo này gồm một đường ống kim loại (Hình 5) có chiều dài 1200 mm, trên bề mặt của đường ống được tạo 02 bất liên tục lần lượt tại vị trí 585 mm có dạng lỗ hình trụ và tại vị trí 850 mm có dạng lỗ hình lập phương. Với bộ dữ liệu mô phỏng bằng

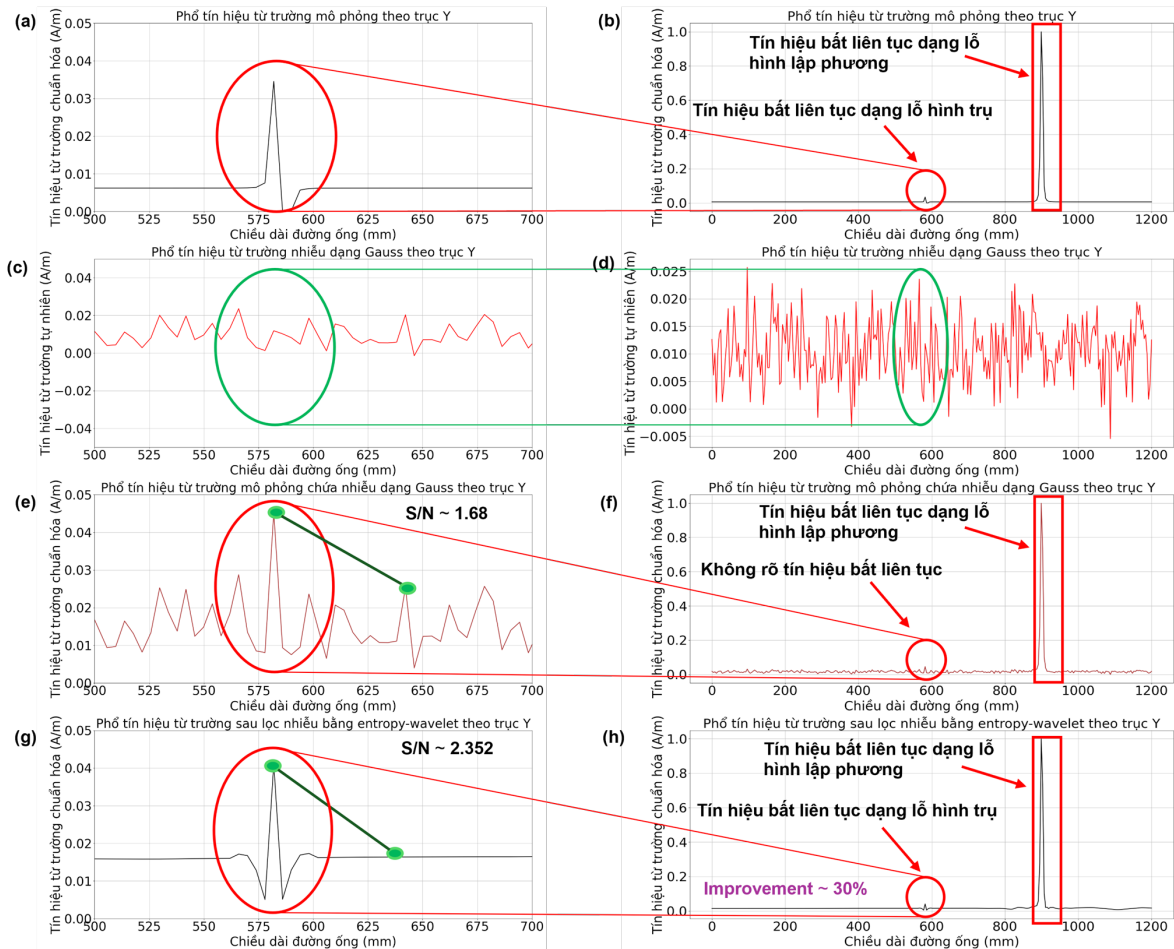
thư viện numpy và vẽ hình bằng bộ thư viện matplotlib của Python có độ dài dữ liệu mỗi file $N = 300$ tương ứng với độ dài trục y của ống kim loại.

Như đã đề cập ở phần 2.2.2., tín hiệu từ trường gốc chứa nhiễu sẽ được phân tách bằng cách biến đổi wavelet rời rạc; Sau đó ngưỡng cứng sẽ được lựa chọn để khử nhiễu trên mỗi mức con; Cuối cùng, tín hiệu sẽ được tái tạo và đánh giá về khả năng khử nhiễu của nó bằng cách so sánh phổ tín hiệu từ trường của hai bất liên tục ban đầu và sau khử nhiễu. Kèm theo đó chúng tôi sử dụng tỷ số tín hiệu trên nhiễu (S/N) để định lượng về độ cải thiện tín hiệu sau khử nhiễu.

Các kết quả mô phỏng tín hiệu từ trường H_y dọc theo trục y của đường ống đối với hai dạng lỗ hình trụ và lập phương được hiển thị như Hình 6. (a) và (b). Kết quả cho thấy rằng, trên trục y của đồ thị xuất hiện rõ ràng hai đỉnh tín hiệu tương ứng tại hai vị trí bất liên tục với tín hiệu từ dạng lỗ hình lập phương gấp xấp xỉ 20 lần tín hiệu từ dạng lỗ hình trụ. Tín hiệu từ trường gốc được cộng thêm tín hiệu nhiễu có hàm phân phối dạng Gauss như đã trình bày ở mục 2.2.2.1. để mô phỏng hiện tượng tín hiệu từ trường thu nhận được gần giống trong thực nghiệm. Lúc này, tín hiệu từ trường H_y của bất liên tục dạng lỗ hình lập phương vẫn tương đối rõ, tuy nhiên tín hiệu dạng



Hình 5. Mô hình đường ống kim loại chứa các bất liên tục



Hình 6. Kết quả mô phỏng, khử nhiễu và phân trăm độ cải thiện S/N của tín hiệu từ trường H_y dọc theo trục y trước và sau khử nhiễu bằng phương pháp entropy-wavelet

lỗ hình trụ thì đã không còn rõ (Hình 6. (e) và (f)) với tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu của tín hiệu bất liên tục dạng lỗ hình trụ $S/N \sim 1.68$. Sau khi áp dụng phương pháp entropy-wavelet để khử nhiễu, tín hiệu bất liên tục dạng lỗ hình trụ đã cải thiện $\sim 30\%$ với $S/N \sim 2.352$ được trình bày như Hình 6. (g) và (h).

2.3. Bàn luận

Qiang Song [10] cùng các đồng nghiệp cũng đã sử dụng wavelet “Daubechies - db2” trong khử nhiễu tín hiệu từ trường của đường ống kim loại áp lực cao $\Phi 220$ mm x 10 mm trên mặt đất với khoảng cách ghi nhận tín hiệu (lift-off) là 2m trong điều kiện phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, cả nghiên cứu này vẫn chưa đưa ra được tiêu chí lựa chọn wavelet phù hợp đối với các phổ tín hiệu

có dạng phức tạp và biến đổi liên tục không theo chu kỳ.

Trong thời gian tới, việc mô phỏng mô hình không gian từ trường vẫn được tiếp tục thực hiện với các dạng lỗ hình khác nhau nhằm đa dạng hóa bộ thư viện dữ liệu về các bất liên tục trong kiểm tra không phá hủy bằng kỹ thuật từ trường. Bên cạnh đó, các bộ dữ liệu mô phỏng về hai dạng lỗ bất liên tục trong báo cáo này cũng được mở rộng độ dài dữ liệu của mỗi file lên $N = 1000$ hoặc hơn để tương thích với tốc độ lấy mẫu và độ dài dữ liệu trong thực tế. Thêm nữa, việc khử nhiễu cũng được đánh giá một cách kỹ càng hơn bằng khảo sát mối liên hệ giữa toán tử trung vị $Med(d_j)$ trong Pt. (12) đối với mỗi mức con chi tiết để đưa ra một công thức ngưỡng cứng linh hoạt hơn trong nhiều các trường hợp khác nhau. Hơn thế

nữa, việc áp dụng một toán tử ngưỡng T cho toàn bộ các mức con chi tiết dj trong báo cáo này cũng chưa phản ánh một cách thật sự chính xác với các trường hợp thực tế, bởi vì trong tự nhiên các tín hiệu luôn luôn tồn tại các loại nhiễu điển hình nhất là nhiễu dạng hàm phân phối Gauss.

3. KẾT LUẬN

Báo cáo này đã trình bày mô phỏng mô hình phân bố không gian từ trường Hx, Hy và Hz trên hai bất liên tục dạng lỗ hình trụ và lỗ hình lập phương dọc theo bề mặt của đường ống kim loại. Phương pháp lọc nhiễu bằng entropy-wavelet đã cải thiện đáng kể tỷ lệ S/N của tín hiệu bất liên tục dạng lỗ hình trụ. Sau lọc nhiễu, hình dạng cơ bản của tín hiệu vẫn không có sự biến dạng đáng kể nào. Bên cạnh đó, cường độ và vị trí các đỉnh tín hiệu được nhận thấy không bị sự suy giảm hay dịch vị trí. Kết quả mô phỏng mô hình phân bố không gian từ trường và khử nhiễu từ trường tự nhiên bằng phép biến đổi entropy-wavelet này nhằm thúc đẩy và góp phần nâng cao sự hiểu biết chung trong lĩnh vực kiểm tra không phá hủy (NDT) bằng các kỹ thuật từ trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] L. Clapham, V. Babbar, and James Byrne. “Detection of mechanical damage using the magnetic flux leakage technique”, 16th World Conference on NDT, Canada, 2004.

[2] M. Witos, M. Zieja, M. Żokowski J. Kwasniewski. “Metal magnetic memory effect in non-destructive tests”, 2nd IEEE Conference Advances In Magnetism, Italy, 2018.

[3] Wissam M. Alobaidi, Entidhar A. Alkuam, Hussain M. Al-Rizzo, Eric Sandgren, “Applications of Ultrasonic Techniques in Oil and Gas Pipeline Indus-

tries: A Review”, American Journal of Operations Research, Vol.5, No.4, 2015.

[4] Davi F. Oliveira, Joseilson R. Nascimento, Carla A. Marinho, Ricardo T. Lopes, “Gamma transmission system for detection of scale in oil exploration pipelines”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 784, P. 616-620, 2015.

[5] Neelakantan, K., Dattagupta, “Analysis of signal-to-noise enhancement of box-car averagers”, Pramana - J Phys 11, 295–306, 1978.

[6] James W. Cooley và John W. Tukey, “An Algorithm for the Machine Calculation of Complex Fourier Series”, American Mathematical Society, 1965.

[7] M. Farooq Wahab, Fabrice Gritti, Thomas C. O’Haver, “Discrete Fourier transform techniques for noise reduction and digital enhancement of analytical signals”, TrAC Trends in Analytical Chemistry, Vol. 143, 2021.

[8] S. Mallat, “A Wavelet Tour of Signal Processing (Third Edition)”, Academic Press, P. 1-31, 2009.

[9] Lijun Xu và Yong Yan, “Wavelet-based removal of sinusoidal interference from a signal”, Measurement Science And Technology, Meas. Sci. Technol. 15, 1779–1786, 2004.

[10] Qiang Song et al, “Pipe Defect Detection with Remote Magnetic Inspection and Wavelet Analysis”, Wireless Personal Communication (Springer), Vol. 95, P. 2299–2313, 2017.

[11] Yan-Fang Sang, “A Practical Guide to Discrete Wavelet Decomposition of Hydrologic Time Series”, Water Resour Manage (Springer), 26:3345–3365, 2012.

[12] Sushant M. Dutta, Fathi H. Ghorbel và Roderic K. Stanley, “Simulation and Analysis of 3-D Magnetic Flux Leakage”, IEEE Transactions of Magnetism, Vol. V, No. N, USA, 2009.

[13] D.C. Jiles, “Theory Of Ferromagnetic Hyster-

esis”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 61, P. 48-60, Amsterdam, 1986.

[14] Jianwei Li và Minqiang Xu, “Modified Jiles-Atherton-Sablik model for asymmetry in magnetomechanical effect under tensile and compressive stress”, *Journal of Applied Physics* 110, 063918, 2011.

[15] Bracewell, “The Fourier Transform and Its Applications (3rd ed.)”, Boston: McGraw-Hill, ISBN 978-0-07-116043-8, 2000.

[16] N. Rashmi, et al., “ECG denoising using wavelet transform and filters”, *International Conference on Wireless Communications (WiSPNET)*, 2017.

[17] Szu-Wei Chou, et al., “Wavelet-Based Method for Time-Domain Noise Analysis and Reduction in a Frequency-Scan Ion Trap Mass Spectrometer”, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2012.

[18] Jikai Chen et al., “Application of Shannon Wavelet Entropy and Shannon Wavelet Packet Entropy in Analysis of Power System Transient Signals”, *Entropy (MDPI)*, 2016.

NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO MODULE NGUỒN PHÂN CỰC CHO NHÂN QUANG ĐIỆN SILICON DỰA TRÊN ARDUINO

Lại Viết Hải

Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày việc phát triển một module điện tử để cung cấp nguồn phân cực cho nhân quang điện silicon (SiPM). Điện áp phân cực, có giá trị khoảng vài chục vôn, được tạo ra từ nguồn 5V thông qua một module DC-DC. Để điều khiển các giá trị điện áp đầu ra theo mong muốn, chúng tôi đã kết hợp module DC-DC (BYH05-100S02), DAC 12bit (MCP4725), Arduino Mega2560 Pro (Embed) và ADC 16bit (ADS1115). Chúng tôi đã kiểm tra khả năng hoạt động của module cung cấp nguồn phân cực bằng cách khảo sát các giá trị điện áp khác nhau được điều khiển từ máy tính, và đo đầu ra của module bằng thiết bị FLUKE 87V. Kết quả khảo sát cho thấy độ phi tuyến cực đại khoảng 2.5%.

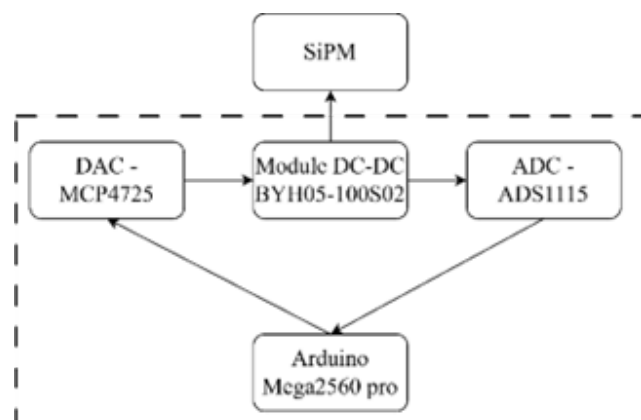
1. MỞ ĐẦU

Việc sử dụng SiPM (nhân quang điện silicon) để thay thế cho PMT (ống nhân quang điện) mang lại nhiều lợi ích trong nhiều ứng dụng nhờ độ nhạy đơn photon với giá thấp hơn so với PMT truyền thống. Điều này đặc biệt hữu ích trong các ứng dụng cần sử dụng nhiều SiPM như ứng dụng gamma camera. Hiệu suất hoạt động của SiPM phụ thuộc nhiều vào các yếu tố như điện áp phân cực, thiết kế mạch in, chất lượng của các linh kiện xử lý tín hiệu... Trong đó, điện áp phân cực ảnh hưởng trực tiếp đến độ khuếch đại của SiPM, mức nhiễu thấp và việc điều chỉnh điện áp phân cực có thể tối ưu hóa hiệu suất của SiPM. Mục tiêu của bài báo này là đưa ra thiết kế module nguồn phân cực sử dụng các thành phần như Arduino, module DC-DC, ADC 16bit và DAC 12bit để tạo ra điện áp phân cực điều chỉnh được dùng cho SiPM.

2. NỘI DUNG

2.1. Đối tượng và phương pháp

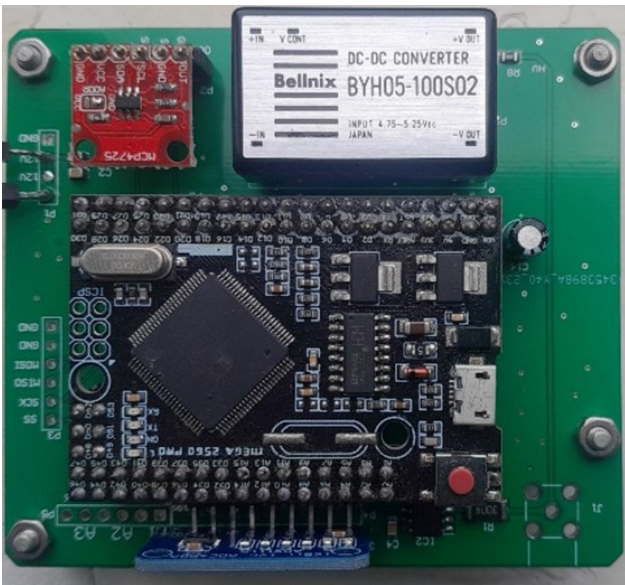
Trong hình 1, trình bày sơ đồ nguyên lý của module nguồn phân cực, bao gồm các thành phần như Arduino mega2560 pro, module DC-DC (BYH05-100S02), DAC 12bit (MCP4725) và ADC 16bit (ADS1115).



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý của module nguồn phân cực

Nguyên lý hoạt động: Module BYH05-100S02

có chức năng chuyển đổi nguồn điện áp 5V sang điện áp từ 0V đến 100V. Arduino mega2560 pro điều chỉnh điện áp đầu ra của BYH05-100S02 thông qua DAC MCP4725, ADC ADS1115 sẽ đo giá trị điện áp đầu ra của BYH05-100S02 và truyền về Arduino mega2560 pro qua giao tiếp I2C. Arduino mega2560 pro sẽ nhận lệnh và gửi thông tin điện áp cho người dùng thông qua giao tiếp với máy tính để điều khiển các thành phần trong module nguồn phân cực.



Hình 2. Module nguồn phân cực cho SiPM được chế tạo hoàn chỉnh

Module BYH05-100S02: Đây là loại module chuyển đổi DC-DC do hãng Bellnix sản xuất, Điện áp đầu vào là 5V, điện áp đầu ra được điều khiển từ 0V đến 100V, 2mA, nhiễu gợn sóng là 10mVp-p [1].



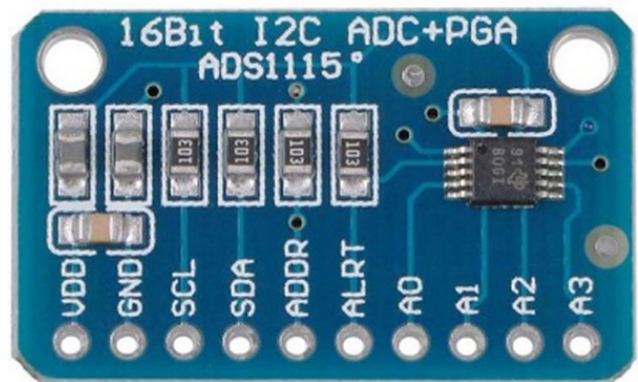
Hình 3. Module BYH05-100S02

Module MCP4725: MCP4725 là bộ chuyển đổi tín hiệu số sang tương tự, 12 bit, kênh đơn, có đầu ra điện áp, tích hợp EEPROM và giao diện nối tiếp tương thích I2C. DAC MCP4725 cung cấp bộ nhớ không mất dữ liệu tích hợp (EEPROM) cho phép lưu các giá trị bit cấu hình và thanh ghi DAC khi tắt nguồn [2].



Hình 4. Module MCP4725

Module ADS1115: ADS1115 là bộ chuyển đổi tương tự sang số (ADC) chính xác, công suất thấp, 16 bit, giao tiếp I2C, kích thước siêu nhỏ. Các bộ ADS1115 kết hợp một điện áp tham chiếu có trôi thấp và một bộ khuếch đại độ lợi có thể lập trình (PGA).

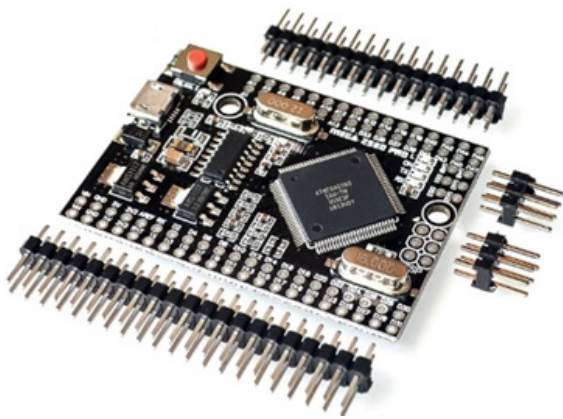


Hình 5. Module ADS1115

Các tính năng này, cùng với phạm vi cung cấp hoạt động rộng, làm cho ADS1115 rất phù hợp cho các ứng dụng đo lường cảm biến bị hạn chế

về công suất và không gian. ADS1115 thực hiện chuyển đổi ở tốc độ dữ liệu lên đến 860 mẫu mỗi giây (SPS). PGA cung cấp phạm vi đầu vào từ ± 256 mV đến $\pm 6,144$ V, cho phép đo chính xác tín hiệu lớn và nhỏ. ADS1115 có bộ ghép kênh đầu vào (MUX) cho phép đo hai phép đo vi sai hoặc bốn phép đo đầu vào một đầu [3].

Module Arduino mega2560 pro: Mạch Mega 2560 Pro là một phiên bản nhỏ gọn và tối ưu hóa của bo mạch Arduino Mega 2560, được thiết kế để sử dụng trong các dự án nhúng.



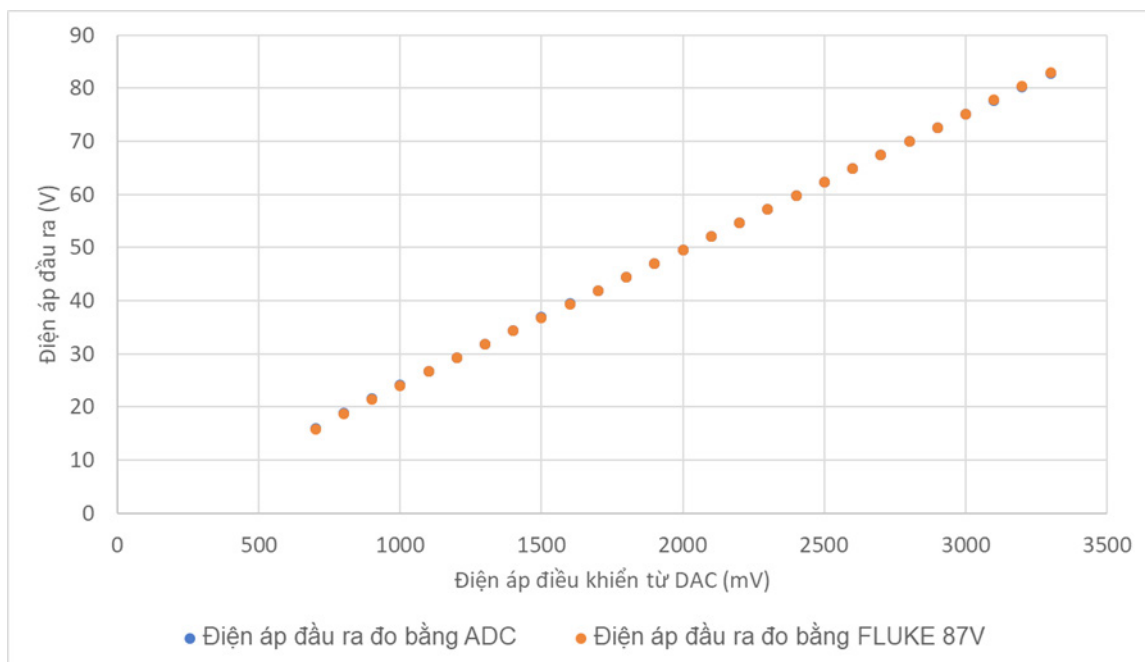
Hình 6. Module Arduino mega2560 pro

- Bộ vi xử lý: Sử dụng vi điều khiển ATmega2560

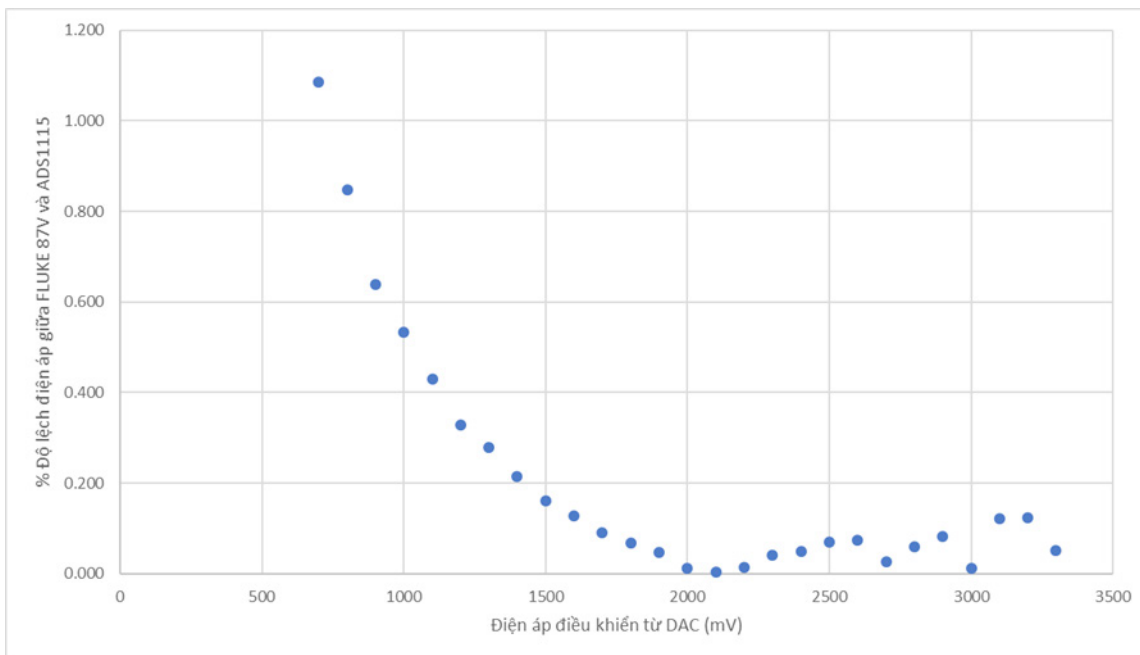
của Atmel, với 256KB bộ nhớ flash để lưu trữ chương trình, 8KB SRAM và 4KB EEPROM để lưu trữ dữ liệu.

- Kích thước và hình dạng: Thiết kế nhỏ gọn và nhẹ, phù hợp cho các dự án yêu cầu kích thước mạch nhỏ gọn.
- Kết nối: GPIO (General Purpose Input/Output): Có 54 chân kỹ thuật số (Digital I/O), trong đó 15 chân có thể tạo tín hiệu PWM.
- Analog Inputs: Có 16 chân analog để đọc giá trị từ các cảm biến tương tự.
- Serial Communication: 4 cổng UART cho giao tiếp nối tiếp (serial), hỗ trợ kết nối với các thiết bị như mô-đun Bluetooth, GSM, GPS, v.v.
- SPI (Serial Peripheral Interface): Hỗ trợ giao tiếp tốc độ cao với các thiết bị ngoại vi.
- I2C (Inter-Integrated Circuit): Dễ dàng kết nối với các cảm biến và mô-đun khác sử dụng giao tiếp I2C [4].

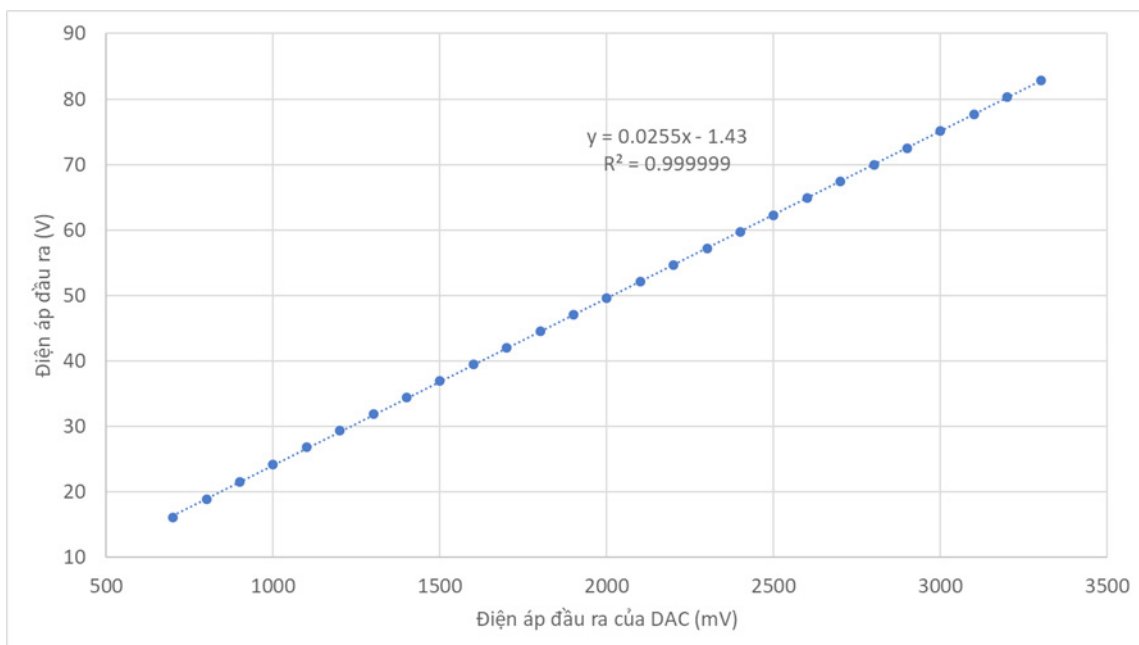
2.2. Kết quả



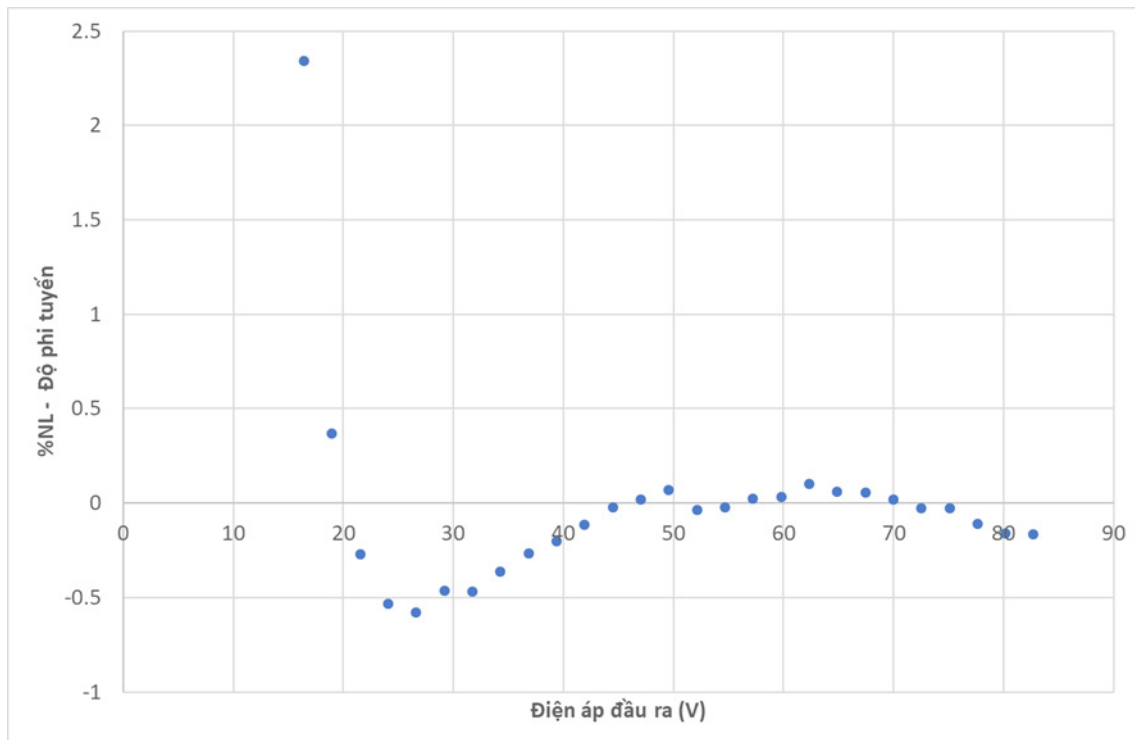
Hình 7. So sánh điện áp đầu ra được đo bằng ADS1115 và FLUKE 87V



Hình 8. Phần trăm độ lệch của giá trị điện áp đầu ra khi đo bằng ADS1115 và FLUKE - 87V



Hình 9. Mối liên hệ giữa điện áp điều khiển (đầu ra của DAC) với điện áp đầu ra của module nguồn phân cực



Hình 10. Độ phi tuyến của module nguồn phân cực tại các giá trị đầu ra khác nhau

2.3. Bàn luận

Các giá trị điện áp đầu ra của module nguồn phân cực được điều khiển chính xác từ 16V đến 82V với độ phi tuyến dưới 2.5%. Điện áp đầu ra được đo bằng FLUKE 87V và ADS1115 có phần trăm độ lệch rất thấp – dưới 1.2% tại điện áp điều khiển là 700mV. Các kết quả này phù hợp cho việc phân cực SiPM. Việc sử dụng Arduino và các module ADC, DAC rời giúp giảm chi phí nhưng vẫn đảm bảo độ chính xác cao cho các ứng dụng như gamma camera.

3. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công module nguồn phân cực cho SiPM, có thể điều khiển được điện áp đầu ra. Đây là một thiết kế đơn giản và dễ thực hiện. Để có thể đảm bảo sự hoạt động tốt nhất cho SiPM, chúng tôi kiến nghị nên kết hợp thêm cảm biến nhiệt độ vào module nguồn phân cực này để có thể kiểm soát điện áp phân cực theo nhiệt độ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. <https://www.bellnix.com/pdf/BYH.pdf>
- [2]. <https://www.microchip.com/en-us/product/mcp4725>
- [3]. <https://www.ti.com/product/ADS1115>
- [4]. <https://hshop.vn/products/arduino-mega-2560-pro-embed>