

TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC - CÔNG NGHỆ CẤP TRUNG TÂM

**Thu nhận Tecbi (Tb), Dyprozi (Dy) và ứng dụng đất hiếm
chế tạo vật liệu xúc tác lọc khí thải ô tô, chất ức chế ăn mòn bảo vệ kim loại**

Chủ nhiệm đề tài
PGS, TS Lưu Minh Đại

2005 - 48 - 236 / KQ

HÀ NỘI, THÁNG 1 NĂM 2001

5315-TK

10/5/05

LỜI CẢM ƠN

Tập thể cán bộ tham gia đề tài bày tỏ sự cảm ơn sâu sắc đối với:

- Ban Giám đốc Trung tâm Khoa học Tự nhiên và công nghệ Quốc gia
 - Ban Kế hoạch Tài chính Trung tâm Khoa học Tự nhiên và công Quốc gia
 - Ban Lãnh đạo Viện Khoa học Vật liệu
- đã hết lòng giúp đỡ tạo điều kiện thuận lợi để chúng tôi hoàn thành tốt nhiệm vụ được giao.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn các bạn đồng nghiệp trong và ngoài Trung tâm Khoa học Tự nhiên và công nghệ Quốc gia đã giúp đỡ giải quyết các khó khăn khi tiến hành đề tài.

Báo cáo tổng kết đề tài : Thu nhận Tecbi (Tb), Dyprozi (Dy) và ứng dụng đất hiếm chế tạo vật liệu xúc tác lọc khí thải ô tô, chất ức chế ăn mòn bảo vệ kim loại gồm 2 phần chính:

Phần một : Tách và làm sạch Tecbi và Dyprozi

Đề mục 1 : Tách và làm sạch Tb, Dy bằng phương pháp chiết

Đề mục 2 : Tách và làm sạch Tb, Dy bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion

Phần hai : Một số ứng dụng đất hiếm

Đề mục 3 : Chế tạo vật liệu xúc tác lọc khí thải ô tô

Đề mục 4 : Chế tạo vật liệu xúc tác chứa đất hiếm làm sạch khí thải dùng trong lò đốt rác y tế (nhiệm vụ bổ xung năm 2000)

Đề mục 5 : Nghiên cứu khả năng sử dụng các cation đất hiếm để bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn

Đề mục 6 : Nghiên cứu chế tạo bột đánh bóng trên nền ôxít Xêri (nhiệm vụ bổ xung năm 2000)

MỤC LỤC

PHẦN MỘT : Tách làm sạch Tecbi và Dyprozi

Đề mục 1 : Tách và làm sạch Tb, Dy bằng phương pháp chiết

Đề mục 2 : Tách và làm sạch Tb, Dy bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion

PHẦN HAI : Một số ứng dụng đất hiếm

Đề mục 3 : Chế tạo vật liệu xúc tác lọc khí thải ô tô

Đề mục 4 : Chế tạo vật liệu xúc tác chứa đất hiếm làm sạch khí thải dùng trong lò đốt rác y tế (nhiệm vụ bổ xung năm 2000)

Đề mục 5 : Nghiên cứu khả năng sử dụng các cation đất hiếm để bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn

Đề mục 6 : Nghiên cứu chế tạo bột đánh bóng trên nền ôxít Xêri (nhiệm vụ bổ xung năm 2000)

Kết luận

PHẦN MỘT

TÁCH LÀM SẠCH TECBI VÀ DYPROZI

TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC-CÔNG NGHỆ CẤP TRUNG TÂM

ĐỀ MỤC “TÁCH VÀ LÀM SẠCH TECBI VÀ DYPROZI
BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT”

Chủ nhiệm đề tài : PGS, TS Lưu Minh Đại
Các cán bộ tham gia : TS Nguyễn Đình Luyện
TS Phạm Văn Hai
GS, TSKH Đặng Vũ Minh
Th.S Đặng Vũ Lương
KS Phạm Minh Sơn

Hà Nội, tháng 12 năm 2000

MỤC LỤC

	Trang
Chương I : Tổng quan tài liệu	1
Chương II : Phương pháp nghiên cứu	11
Chương III : Kết quả nghiên cứu và triển khai	12
1. Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình chiết NTĐH	12
1.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit	12
1.2. Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân chiết	15
2. Tách chiết phân chia Tb và Dy từ hiếm nặng Yên Phú	17
2.1. Phân chia 2 nhóm nặng, nhẹ bằng phương pháp chiết với TBP	18
2.2. Tách Sm, Eu, Gd khỏi các NTĐH nặng bằng chiết với HDEHP	21
2.3. Tách Tb từ các NTĐH nặng bằng chiết với HDEHP	22
2.4. Tách Dy từ các NTĐH nặng còn lại bằng chiết với HDEHP	23
Kết luận	25
Tài liệu tham khảo	26

CHƯƠNG I - TỔNG QUAN TÀI LIỆU

Hàm lượng các nguyên tố đất hiếm nặng trong quặng đất hiếm Yên Phú khá cao, mặt khác các nguyên tố này có giá trị kinh tế lớn. Đặc biệt, Tecbi (Tb) và Dyprozi (Dy) vì có từ giả mạnh hơn ở vùng rộng hơn so với các nguyên tố đất hiếm khác đã được sử dụng trong công nghệ chế tạo vật liệu sensor cảm biến từ. Việc thu hồi Tb, Dy là cần thiết, không những chỉ đáp ứng nhu cầu về hai nguyên tố này, mà còn góp phần xây dựng, hoàn thiện công nghệ phân chia các nguyên tố đất hiếm nhằm xử lý chế biến tổng thể loại quặng đất hiếm Yên Phú của nước ta. Vì vậy, tách phân chia và làm sạch các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) nói chung và Tb, Dy nói riêng có ý nghĩa thực tiễn.

Theo các tài liệu hiện có /1-12/, các phương pháp tách các NTĐH được chia ra 3 nhóm. Nhóm thứ nhất dựa trên hoá trị dị thường của một số NTĐH. Nhóm thứ hai sử dụng nhựa trao đổi ion. Nhóm thứ ba sử dụng các tác nhân chiết.

1. Phân chia NTĐH bằng phương pháp oxy hoá-khử chọn lọc.

Phương pháp này dựa trên khả năng chuyển một số NTĐH về mức hoá trị dị thường : +2 (Eu, Sm, Yb) và +4 (Ce, Tb, Pr). Ở mức hoá trị dị thường, các nguyên tố này dễ tách khỏi các NTĐH khác và nhất là Ce(IV), Eu(II) vì chúng bền trong dung dịch nước. Trong thực tế, phương pháp oxy hoá khử chọn lọc được dùng để tách Ce, Eu, Sm, Yb. Ce là nguyên tố chiếm tỷ lệ phần trăm lớn nhất trong quặng chứa NTĐH. Vì vậy trong các quy trình công nghệ phân chia NTĐH, người ta thường tách Ce ở giai đoạn đầu tiên bằng quá trình oxy hoá Ce(III) thành Ce(IV) và sau đó sử dụng các phương pháp khác để tách Ce như phương pháp kết tủa /1/, phương pháp sắc ký trao đổi ion /2/ phương pháp chiết với Tributylphosphat (TBP) /2/. Eu là một trong số những NTĐH có giá trị nhất. Hầu hết các phương pháp tách Eu từ hỗn hợp NTĐH đều dựa trên quá trình khử Eu(III) thành Eu(II). Người ta dùng phương pháp khử kết tủa /3/, phương pháp khử trao đổi ion /4/ và phương pháp khử chiết /5/.

2. Phân chia các NTĐH bằng phương pháp trao đổi ion.

Phương pháp này dựa trên việc sử dụng các loại nhựa trao đổi ion là các hợp chất hữu cơ có phân tử lượng cao, chứa các nhóm chức năng khác nhau không hoà tan trong nước và trong dung môi hữu cơ.

Nhựa trao đổi ion có tính chọn lựa kém đối với các NTĐH. Vì vậy chúng thường sử dụng với các chất tạo phức tan trong nước.

Để phân chia các NTĐH, người ta thường sử dụng các loại nhựa trao đổi ion : Wofatit, Amberlit, IR-120, Dowex-50, Xeocarb-225, KY-1 và KY-2. Cuối những năm 40 và đầu những năm 50, cùng với việc sử dụng các chất tạo phức

mạnh như axit Etylendiamin têtreaaxêtic (EDTA), Nitrilotriaxêtic (NTA), Dietylen triaminpentaaxêtic (DTPA), trong lĩnh vực trao đổi ion để phân chia NTĐH đã có những bước phát triển quan trọng. Trong số các phương pháp sắc ký, phương pháp trao đổi ion dựa theo cơ chế đẩy và sử dụng các ion làm chậm là phương pháp có hiệu quả nhất /6/.

Khi triển khai sản xuất lớn, phương pháp sắc ký bị hạn chế vì không thể thực hiện được quá trình phân chia ngược dòng liên tục. Vì vậy, cho đến nay phương pháp này được sử dụng chủ yếu để điều chế một lượng không lớn các NTĐH có độ sạch cao.

Nhược điểm kể trên có thể khắc phục được nếu sử dụng phương pháp chiết. Cho đến nay, phương pháp chiết là phương pháp chủ yếu dùng trong công nghệ phân chia NTĐH.

3. Phân chia các NTĐH bằng phương pháp chiết.

3.1. Một số khái niệm về chiết

Chiết là quá trình phân bố các chất giữa hai pha lỏng không trộn lẫn. Bản chất của quá trình chiết là sự chuyển chất được chiết từ pha này vào pha khác chứa tác nhân chiết qua bề mặt tiếp xúc giữa hai pha. Phương pháp này được dùng để tách một hay nhiều cấu tử từ pha nước sang pha hữu cơ không tan trong nước khi cần phân chia hỗn hợp của chúng.

Các NTĐH có số phối trí khá lớn. Vì vậy, các vị trí phối trí của chúng còn trống nhiều và được lấp đầy bằng lưỡng cực phân tử nước. Để tạo khả năng chiết, các phân tử của tác nhân chiết phải thay thế các lưỡng cực nước ở các cấu phối trí hoặc ở vùng hydrat thứ cấp và tạo thành những dạng chiết kỵ nước.

Như vậy, khả năng chiết của các cation phụ thuộc vào hai yếu tố : Năng lượng phá lớp hydrat và độ bền các hợp chất tạo thành những pha hữu cơ. Nếu bán kính cation càng bé và diện tích càng lớn, hợp chất tạo thành càng bền và khả năng chiết vào pha hữu cơ càng lớn. Những ion nhỏ có diện tích lớn đòi hỏi năng lượng lớn để phá vỡ lớp hydrat. Vì vậy, khả năng chiết của chúng giảm hai yếu tố nói trên biến đổi ngược chiều nhau. Đối với các cation khác diện tích ảnh hưởng chủ yếu là do độ bền của hợp chất tạo thành. Khi so sánh khả năng của các cation cùng diện tích, cần chú ý hơn cả tới năng lượng hydrat hoá.

Sự phân bố của bất kỳ chất nào giữa hai pha đều tuân theo định luật phân bố:

$$K = \frac{a_0}{a_a} \quad (1)$$

Trong đó a_0 — hoạt độ của chất trong pha hữu cơ.

a_a — hoạt độ của chất trong pha nước.

K — hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ chất được chiết và được gọi là hằng số phân bố.

Hoạt độ của chất được xác định bằng phương trình:

$$M_a = M_a^0 + RT \ln a_a \quad (2)$$

$$M_a = M_a^0 + RT \ln a_o \quad (3)$$

Trong đó :

M — thế hoá.

M^0 — thế hoá tiêu chuẩn.

R — hằng số khí

T — nhiệt độ tuyệt đối

Cân bằng hoá học đạt được khi thế rắn của hai pha bằng nhau

$$M_a = M_o \quad (4)$$

$$\text{Ta có : } M_a^0 + RT \ln a_a = M_o^0 + RT \ln a_o \quad (5)$$

Từ đó rút ra :

$$\frac{a_o}{a_a} = \exp \left(\frac{M_a^0 - M_o^0}{RT} \right) = K \quad (6)$$

Trong thực tế người ta thường thay hằng số K bằng hệ số phân bố D để đánh giá khả năng chiết của các tác nhân và các chất cần chiết.

Như vậy, hệ số phân bố của các NTĐH được xác định bằng tỷ số tổng nồng độ các dạng chứa ion đất hiếm trong pha hữu cơ với tổng nồng độ các dạng chứa ion đất hiếm trong pha nước :

$$D = \frac{C_o}{C_a} \quad (7)$$

Hệ số phân bố D phụ thuộc vào thành phần của dung dịch nước (nồng độ ion NTĐH; bản chất của nồng độ axit vô cơ sự có mặt của muối đầy, chất tạo phức) và thành phần của pha hữu cơ (bản chất của dung môi hữu cơ pha loãng, nồng độ tác nhân chiết...).

Nếu ký hiệu G là tỷ số khối lượng chất tan trong pha hữu cơ và pha nước (G được gọi là số phân bố) và E là hiệu suất chiết của chất tan, thì D sẽ có dạng:

$$D = G \cdot \frac{V_{(a)}}{V_o} = \frac{E}{100 - E} \cdot \frac{V_a}{V_o} \quad (8)$$

$$\text{hoặc } E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_a}{V_o}} = \frac{100 \cdot G}{1 + G} \quad (9)$$

Ở đây v_a, v_o là thể tích pha nước và pha hữu cơ tương ứng .

Nếu một dung dịch chất tan đem chiết nhiều lần với v_a và v_o không đổi, hiệu suất chiết E của chất tan có thể biểu diễn như sau :

$$E = 100 - \frac{100}{(1+G)^n} \quad (10)$$

Ở đây n là số lần chiết.

Đặc trưng quan trọng nhất của quá trình chiết phân chia các NTĐH là hệ số phân chia β . Đó chính là tỷ số giữa hệ số phân bố của hai chất cần phân chia:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{C_{10} \cdot C_{2a}}{C_{1a} \cdot C_{20}} \quad (11)$$

Giá trị β càng lớn thì số bậc chiết phân chia càng ít, công suất mỗi đơn vị thể tích của thiết bị càng lớn, tiêu hao hoá chất, năng lượng càng ít. Điều đó có nghĩa là β đóng vai trò quyết định đối với hiệu quả kinh tế của quá trình công nghệ phân chia các NTĐH. Ngoài ra, hệ chiết cần hoạt động được ở nồng độ cao của NTĐH trong pha nước và pha hữu cơ. Điều này rất quan trọng vì nó ảnh hưởng đến năng suất thiết bị, giảm chi phí về hoá chất và năng lượng. Đồng thời hệ chiết phải đảm bảo các yếu tố : tốc độ đạt cân bằng chiết đủ lớn, độ nhớt của pha hữu cơ đủ thấp, độ hoà tan của tác nhân chiết trong nước thấp, dung môi chiết phải có độ bền lửa cao, độ độc hại thấp.

3.2. Các tác nhân sử dụng trong chiết.

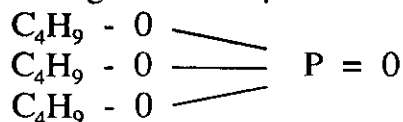
Trong công nghệ phân chia NTĐH người ta thường chia các tác nhân chiết ra làm ba loại : hợp chất hữu cơ trung tính, hợp chất axit hữu cơ và bazơ hữu cơ.

3.2.1. Hợp chất hữu cơ trung tính

Trong số các loại hợp chất có phốt pho trung tính quan trọng nhất là các phốtphát $(RO)_3PO$, phốtphonat $(RO)_2RPO$, photphin $(RO)R_2PO$, photphin oxit R_3PO .

Trybutylphosphat (TBP) là tác nhân chiết trung tính được sử dụng rộng rãi để tách các NTĐH.

TBP có công thức cấu tạo :



Đặc tính nổi bật của TBP là nó bền vững trong các môi trường axit, bazơ và môi trường có tính oxy hoá khử mạnh. Tuy vậy, sau nhiều lần sử dụng TBP bị thủy phân tạo thành dibutylphosphat và monobutylphosphat làm ảnh hưởng tới độ

sạch của sản phẩm phân chia. Vì vậy, cần làm sạch TBP khỏi các hợp chất này. TBP tan không đáng kể trong nước (0,3g/l), song rất dễ tan trong các dung môi có độ phân cực yếu.

Nhược điểm chủ yếu của TBP là độ nhớt và tỷ trọng khá cao ($d^{20}_4 = 0,977\text{g/l}$) gây trở ngại cho việc tách pha. Trong thực tế, người ta thường sử dụng TNP pha loãng trong dung môi: hexen, benzen, dầu hỏa ...

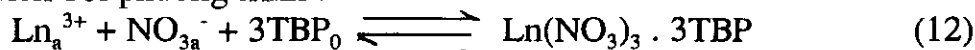
TBP được sử dụng rộng rãi để tách tổng NTĐH, phân chia hai phân nhóm nặng, nhẹ và từng NTĐH. Hệ số phân chia của các NTĐH hoá trị +3 đứng cạnh nhau không lớn, khoảng 1,5 - 2,5 /7/.

Do đó, để phân chia các NTĐH cần sử dụng thiết bị chiết nhiều bậc. Trong hệ chiết (NTĐH TBP), quy luật phân bố của các NTĐH rất phức tạp. Hệ số phân bố của các NTĐH phụ thuộc vào nhiều yếu tố: bản chất nồng độ và thành phần của NTĐH, độ axit của pha nước ... /8/.

Đối với TBP, rất đặc trưng là ảnh hưởng của quá trình hydrat hoá, solvat hoá trong pha hữu cơ để cân bằng chiết. Vì vậy, tùy thuộc vào sự tương quan giữa thế đẳng áp, đẳng nhiệt hydrat hoá của các chất (Gh) và sự tương tác của nó với các phân tử tác nhân (Gtd), cơ chế chiết được chia làm hai loại: hydrat hoá - solvat hoá ($Gh > Gtd$) và solvat hoá hay phối trí ($Gh < Gtd$).

Theo cơ chế hydrat hoá - solvat hoá, quá trình chiết được thực hiện nhờ tác dụng của phân tử — tác nhân chiết với lớp hydrat hoá của chất điện ly. Vì vậy, quá trình chiết sẽ làm tăng dần lượng nước trong pha hữu cơ. Cơ chế này đặc trưng cho quá trình chiết các axit vô cơ (HCl , HNO_3 ...) bằng TBP. Ngược lại theo cơ chế solvat hoá, mối liên kết phối trí trực tiếp giữa nguyên tử “cho” của nhóm chức năng tác nhân chiết với ion kim loại hay proton của axit sẽ đẩy dần nước ra khỏi pha hữu cơ. Cơ chế này đặc trưng cho quá trình chiết Uran, Thôri, Nitrat NTĐH bằng TBP.

Vì vậy, trong hệ chiết $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{TBP}$ quá trình chiết có thể biểu diễn bởi phương trình:



Quá trình thay thế các phân tử nước trong cầu phối trí hoặc lớp hydrat thứ cấp của ion phức hydrat NTĐH bằng các phân tử TBP đã dẫn tới việc tạo thành phức chất solvat kỵ nước, dễ dàng tan vào pha hữu cơ.

Khi chiết bằng TBP từ dung dịch nitrat trung tính hoặc axit yếu, nồng độ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ trong pha hữu cơ tăng lên khi nồng độ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ trong pha nước tăng và đạt tới 150-180 g/l khi nồng độ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ trong pha nước đạt tới 300-400 g/l.

Khi dùng TBP, ngay cả trong dung dịch NTĐH gần bão hoà và HCl nồng độ cao, các NTĐH chiết vào pha hữu cơ rất ít, quá trình chiết NTĐH từ dung dịch sunphat bằng TBP cũng rất yếu.

Quá trình chiết NTĐH bằng TBP từ dung dịch SCN^- tốt hơn so với từ dung dịch chứa Cl^- và NO_3^- . tuy nhiên trong trường hợp này, hệ số phân chia của các NTĐH cạnh nhau nhỏ.

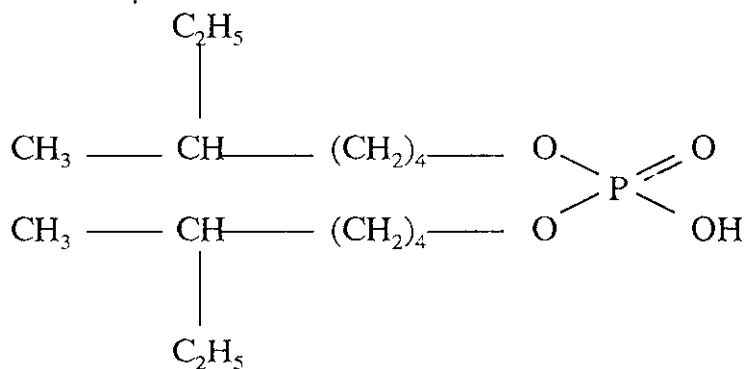
Để làm tăng hệ số phân bố và hệ số phân chia các NTĐH, nhiều tác giả đã sử dụng các chất muối dẫy (LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3) và các chất tạo phức (NTA, DTPA).

3.2.2. Hợp chất axit hữu cơ.

Có nhiều công trình nghiên cứu chiết NTĐH bằng tác nhân axit hữu cơ. Đó là các axit yếu, có thể tạo thành các muối bền hay các nội chất nội phức với các NTĐH.

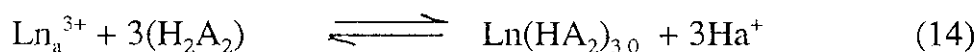
Axit Di-2-etylhexylphosphoric (HDEHP) là một trong số các tác nhân chiết ưu việt nhất hiện nay đối với các NTĐH.

Tính lựa chọn của HDEHP đối với các NTĐH cao hơn đối với TBP. Hệ số phân chia trung bình của các NTĐH đứng cạnh nhau đạt tới 2,5 - 2,6 /5/. HDEHP có công thức hoá học như sau:



HDEHP có độ nhớt khá cao, vì vậy người ta thường pha loãng bằng các dung môi hữu cơ như bezen, ôctan, dầu hoả...

Trong những dung môi này, phân tử HDEHP thường tạo thành các dime được ký hiệu là H_2A_2 . Quá trình chiết NTĐH bằng HDEHP được biểu diễn bởi phương trình :



Hệ số phân bố của NTĐH tỷ lệ thuận bậc ba với nồng độ của tác nhân chiết và tỷ lệ nghịch bậc ba với nồng độ H^+ .

Trong công nghệ phân chia, HDEHP được sử dụng để tách tổng NTĐH, phân chia các nhóm và từng NTĐH riêng rẽ.

Các NTĐH phân nhóm nặng có hệ số phân bố rất lớn trong HDEHP gây khó khăn cho quá trình giải chiết ra khỏi pha hữu cơ. Để dễ giải chiết cần sử dụng dung dịch HDEHP loãng và axit vô cơ có nồng độ cao. Vì vậy hàm lượng NTĐH trong pha hữu cơ nhỏ, năng suất thấp, tiêu hao axit lớn.

Rẻ và dễ kiếm hơn cả là các axit cacboxylic (có chứa nhóm - COOH). Các axit cacboxylic mạch thẳng có độ lựa chọn thấp đối với NTĐH (hệ số phân chia không quá 1,4) và chỉ được sử dụng trong công nghiệp để tách tổng NTĐH. Các axit cacboxylic phân nhánh loại versatic có độ lựa chọn lớn hơn so với axit mạch thẳng. Axit naphthenic (C₁₂-C₁₃) có giá thành thấp hơn và độ lựa chọn lớn hơn so với axit mạch thẳng /6/.

Để chiết các NTĐH bằng axit cacboxylic cần cho kiềm pha vào nước. Người ta tiến hành như sau: đầu tiên điều chế dung dịch xà phòng Natri (tác dụng giữa dung dịch NaOH và axit cacboxylic) sau đó dùng dung dịch xà phòng điều chế được để chiết NTĐH.



Ở đây R là gốc axit cacboxylic.

3.2.3. Hợp chất bazơ hữu cơ.

Nhìn chung các hợp chất bazơ hữu cơ được sử dụng trong công nghệ phân chia NTĐH so với các tác nhân chiết khác. Trong số này các muối axit bậc 4 thường được sử dụng nhiều hơn cả. Kết hợp sử dụng muối amin bậc 4 với chất tạo phức (EDTA), có thể đạt được hệ số phân chia khá cao, ngay cả đối với cặp khó phân chia như Nd-Pr.

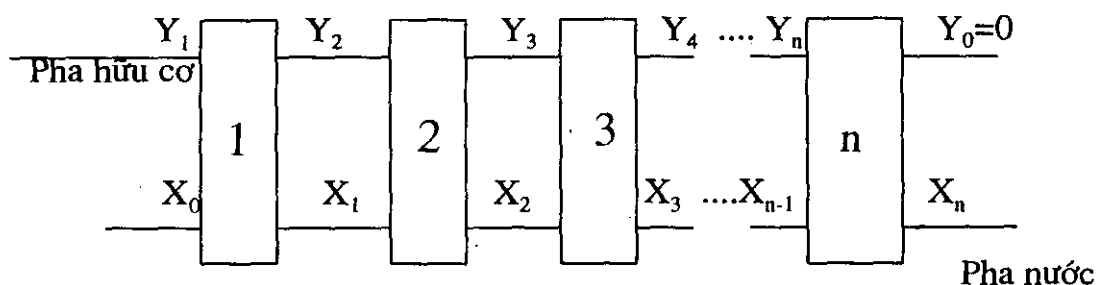
3.3. Phương pháp chiết liên tục ngược dòng.

Để phân chia các NTĐH bằng phương pháp chiết, trước hết cần chọn hệ chiết, tác nhân chiết, phương pháp triển khai (ngược dòng hay bán ngược dòng), dạng thiết bị chiết (khuấy-lắng, đĩa, li tâm ...) và sơ đồ công nghệ.

Khi phân chia các NTĐH hoá trị (+3), người ta thường dùng phương pháp chiết nhiều bậc. Trong thực tế phổ biến hơn cả là hai qui trình chiết: ngược dòng hay bán ngược dòng. Quá trình chiết ngược dòng với cấp liệu (hỗn hợp phân chia) vào phần giữa thiết bị chiết là phương pháp chủ yếu để phân chia lượng lớn NTĐH.

Để tách lượng nhỏ NTĐH, có thể dùng quy trình bán ngược dòng.

Các thiết bị chiết liên tục ngược dòng hoạt động theo sơ đồ sau:



Hình 1: Sơ đồ chiết liên tục ngược dòng nhiều bậc

Theo sơ đồ này, quá trình chiết được thực hiện như sau: Pha nước chứa hỗn hợp phân chia được đưa vào bậc chiết 1 và đưa ra ở bậc chiết n. Pha hữu cơ được đưa vào hệ bậc n di chuyển ngược chiều với pha nước và đi ra ở bậc chiết thứ 1.

Dựa trên sơ đồ, có thể tính các thông số của quá trình công nghệ chiết liên tục ngược dòng như số bậc, tỷ lệ dòng chảy của các pha hữu cơ và vô cơ để đạt được độ sạch cần thiết của sản phẩm.

Trong công nghệ phân chia NTĐH các bậc chiết được bố trí thành ba khoang : khoang chiết, khoang rửa chiết và khoang giải chiết.

3.4. Các loại thiết bị chiết.

Tổng quan về các loại chiết đã được trình bày khá đầy đủ trong công trình [11]. Về cơ bản thiết kế các thiết bị chiết liên tục ngược dòng đều dựa trên nguyên tắc ngăn khuấy - ngăn lắng. Cho đến nay loại thiết bị này được dùng rộng rãi nhất để phân chia NTĐH trong công nghiệp.

Như vậy sau khi tìm hiểu các tài liệu đã công bố có liên quan đến công nghệ phân chia các NTĐH, có thể rút ra những kết luận sau:

1. Trong vòng mười năm gần đây, mặc dù số công trình nghiên cứu trong lĩnh vực công nghệ phân chia NTĐH được công bố khá nhiều, song các phương pháp chiết và phương pháp trao đổi ion vẫn đóng một vai trò chủ yếu.

2. Nhiều loại dung môi hữu cơ khác nhau đã được dùng để phân chia các NTĐH bằng phương pháp chiết, song hai dung môi chính được triển khai sử dụng ở quy mô sản xuất là tribulphotphat (TBP) và axit đi-(2-etylhexyl)-phosphoric (HDEHP). Tuy nhiên một số thông số kỹ thuật của quá trình chiết NTĐH còn chưa được công bố đầy đủ.

3. Để triển khai công nghệ phân chia NTĐH ở quy mô sản xuất, thiết bị được dùng rộng rãi là thiết bị chiết liên tục ngược dòng nhiều bậc.

Xuất phát từ những kết luận nói trên, chúng tôi đã quyết định chọn phương pháp chiết với TBP và HDEHP trên hệ chiết ngược dòng nhiều bậc để triển khai phân chia Tb và Dy.

4. Phương pháp triển khai tách chiết

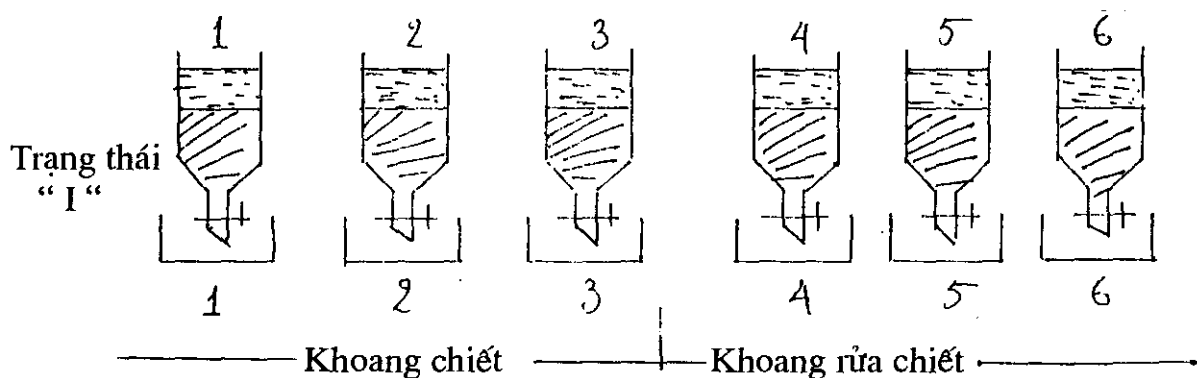
4.1. Quá trình chiết ngược dòng liên tục

Quá trình chiết ngược dòng liên tục đã được trình bày ở phần tổng quan. Để tăng cường độ sạch của sản phẩm phân chia, trong sơ đồ công nghệ thường bổ xung dung dịch flegma - một phần dung dịch sản phẩm sạch ra khỏi khoang rửa chiết được quay lại cùng với dung dịch ban đầu để vào khoang chiết.

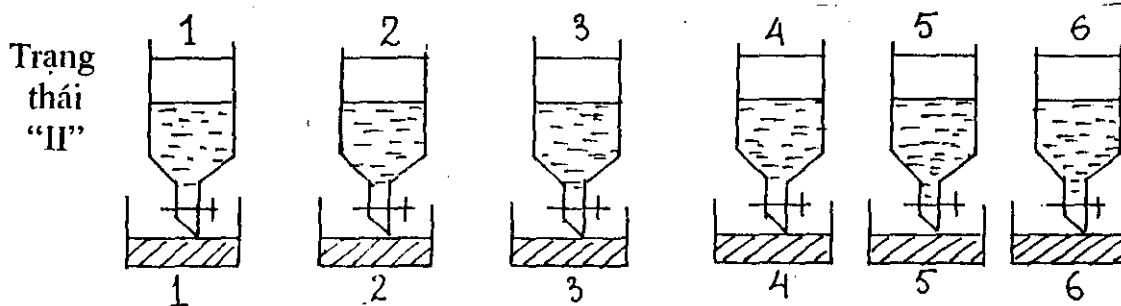
4.1. Quá trình chiết ngược dòng gián đoạn

Khác với thiết bị chiết dạng khuấy lắng, trong hệ chiết bằng phễu chiết quá trình chiết và phân pha được xem là quá trình lý tưởng. Sơ đồ tổng quát quá trình chiết ngược dòng gián đoạn ở mức độ phòng thí nghiệm được trình bày dưới đây. Để đơn giản, ba bậc chiết và ba bậc rửa được chọn để trình bày quá trình thực nghiệm. Trong thực tế số bậc này có thể khác nhau và lớn hơn nhiều.

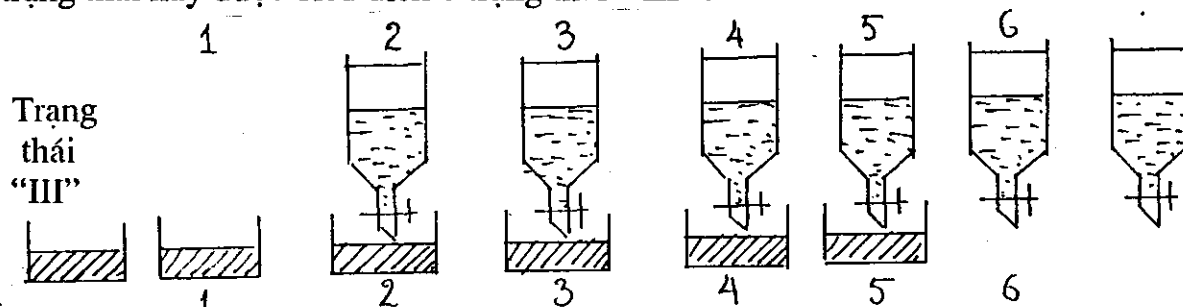
Trạng thái khởi điểm với ba phễu chiết chứa dung dịch hỗn hợp NTĐH cần tách. Dung dịch nguyên liệu và ba phễu chiết chứa dung dịch rửa có thành phần và thể tích cố định trước được biểu diễn dưới đây và được gọi là trạng thái "I".



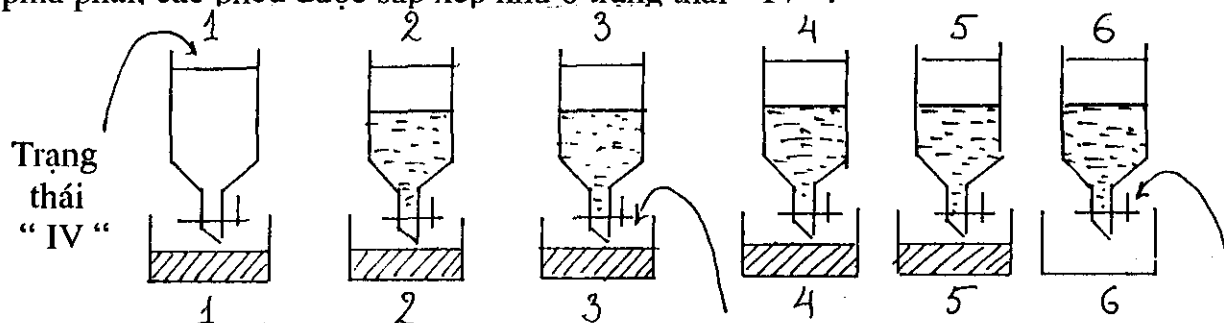
Các pha được lắc trộn với nhau với thời gian đủ lập cân bằng (~5 phút), sau đó các phễu được phân pha. Pha nặng hơn được chuyển xuống bình hứng phía dưới. Trạng thái các phễu và bình chứa lúc này được ký hiệu "II".



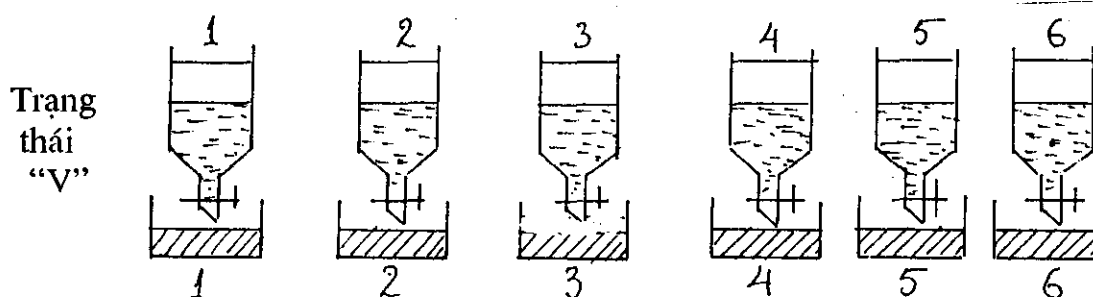
Bình hứng chứa dung dịch nước ở vị trí số 1 được lấy đi và dung dịch này được gom lại - dung dịch sau khi chiết (raffinate). Các bình hứng khác được chuyển một bước sang trái. Pha hữu cơ ở phễu có vị trí số 6 được chuyển về phía phải và phân hữu cơ được gom lại - dung môi sạch sau khi rửa. Toàn bộ phễu khác được chuyển dịch một bước về phía phải. Sự bố trí các phễu và bình hứng trạng thái này được biểu diễn ở trạng thái “ III “.



Sau khi giải phóng dung dịch khỏi bình chứa ở đầu phía trái và phễu ở đầu phía phải, các phễu được sắp xếp như ở trạng thái “ IV “.



Tiếp theo, phân xác định trước dung dịch nguyên liệu được thêm vào bình ở vị trí thứ 3, phân dung dịch rửa mới được cho vào vị trí số 6 và phân dung môi mới cho vào phễu ở vị trí số 1. Trạng thái phễu được biểu diễn như sau:



Dung dịch nước từ các bình hứng được cho vào phễu tương ứng phía trên nó. Động tác trộn lẫn, phân pha và phân bố lại các pha khác nhau được lặp lại từ “ I “ đến “ V “. Chu trình các bước từ “ I “ đến “ V “ được lặp lại đến một số nào đó ta sẽ thu được sự phân bố các ion KLĐH và ion H^+ gần như cân bằng.

CHƯƠNG II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Hoá chất

Dung dịch muối nitrat, clorua đất hiếm được điều chế bằng phương pháp hoà tan các ôxít tương ứng có độ sạch 99,9% trong HNO_3 và HCl .

Tác nhân chiết được dùng là TBP và HDEHP do hãng BDH sản xuất có độ sạch 97%-98%. Nồng độ TBP và HDEHP trong pha hữu cơ được tính theo tỷ lệ phần trăm thể tích. Chất pha loãng là dầu hoả (phân đoạn có nhiệt độ sôi 170°C — 210°C).

Các hoá chất khác dùng trong thí nghiệm thuộc loại P hoặc PA.

2. Phương pháp phân tích.

Phương pháp chuẩn độ thể tích xác định nồng độ NTĐH bằng DTPA với chỉ thị Arsenazo III có độ nhạy cao hơn và chính xác hơn so với EDTA. Để xác định chính xác điểm tương đương của phép chuẩn độ, phải dùng dung dịch đệm axit axêtic- natri axêtat có PH khác nhau đối với NTĐH khác nhau. Đối với các NTĐH nhẹ, dùng dung dịch đệm có $\text{PH}=4,2$, đối với các NTĐH phân nhóm trung gian và nặng dùng dung dịch đệm có $\text{PH}=3,8$.

Thành phần NTĐH trong hỗn hợp và trong sản phẩm phân chia được xác định bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion với dung dịch rửa tạo phức amoni - α oxyizobutirat và phép chuẩn độ vi lượng.

3. Phương pháp xác định hệ số phân bố D

Quá trình nghiên cứu chiết được tiến hành trong phễu chiết dung tích 15ml, 50ml. Thể tích hai pha bằng nhau, thời gian đạt cân bằng 5 phút. Sau khi phân lớp, nồng độ NTĐH trong hai pha được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với DTPA. Pha hữu cơ được giải chiết 5 lần bằng dung dịch 0,1M HNO_3 .

Hệ số phân bố được xác định bằng tỷ số nồng độ NTĐH hoặc bằng tỷ số hoạt độ của đồng vị phóng xạ ở pha hữu cơ và pha nước.

Hệ số phân chia β của hai NTĐH cần tách được xác định bằng tỷ số hai hệ số phân bố tương ứng. Trong quá trình nghiên cứu chúng tôi thường chọn $\beta > 1$. Do vậy, β bằng tỷ số hệ số phân bố NTĐH được chiết nhiều hơn so với hệ phân bố NTĐH được chiết ít hơn

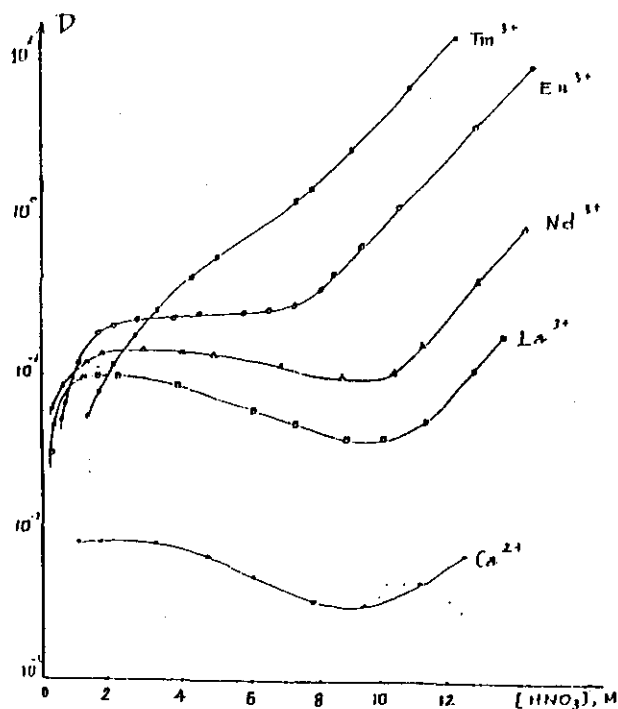
CHƯƠNG III - KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ TRIỂN KHAI

1. Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình chiết NTĐH

1.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit.

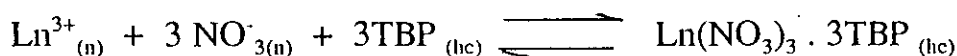
Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ HNO_3 trong pha nước đối với hệ số phân bố D của các NTĐH trong hệ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{TBP}$, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm trong những điều kiện sau đây: Pha nước chứa 0,1M NTĐH và 0,2M - 12M HNO_3 . Riêng đối với Eu và Tm, pha nước chứa một lượng nhỏ các đồng vị phóng xạ $^{152,154}\text{Eu}$ và ^{170}Tm sản xuất tại viện nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt.

Pha hữu cơ là TBP 100%. Thể tích pha nước và pha hữu cơ đều bằng 5ml. Thời gian chiết 5 phút. Sau khi chiết, để phân pha, tách pha nước khỏi pha hữu cơ, xác định nồng độ NTĐH trong pha nước và pha hữu cơ bằng phương pháp chuẩn độ thể tích như đã nêu ở mục trên. Nồng độ HNO_3 cân bằng trong pha nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ dung dịch NaOH với chỉ thị methyl da cam. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 1.

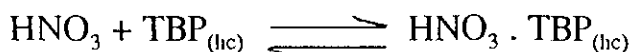


Hình 1 . Sự phụ thuộc hệ số phân bố D của một số NTĐH vào nồng độ HNO_3 cân bằng trong pha nước khi chiết bằng TBP 100%.

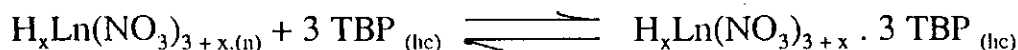
Ở vùng nồng độ HNO_3 nhỏ hơn 2M, quá trình chiết các NTĐH hoá trị III xảy ra theo phương trình:



Theo phương trình này, khi tăng nồng độ HNO_3 , trong pha nước, cân bằng chuyển dịch về phía phải, tạo thành hợp chất được chiết. Vì vậy, khi tăng nồng độ HNO_3 , hệ số phân bố D tăng. Khi nồng độ HNO_3 tăng từ 2M đến 9M, hệ số phân bố của các Ln^{3+} đầu dãy (Ln^{3+} và Nd^{3+}) giảm xuống, của Eu^{3+} (đại diện cho NTĐH trung gian) hầu như không đổi, còn của Tm^{3+} (đại diện cho NTĐH phân nhóm nặng) tăng lên. Sở dĩ có hiện tượng này là do trong vùng nồng độ HNO_3 từ 2M đến 9M, có sự cạnh tranh giữa $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ và HNO_3 để tạo hợp chất solvat với TBP. Ở vùng nồng độ này của HNO_3 , quá trình chiết HNO_3 cạnh tranh với quá trình chiết Ln^{3+} theo phản ứng:



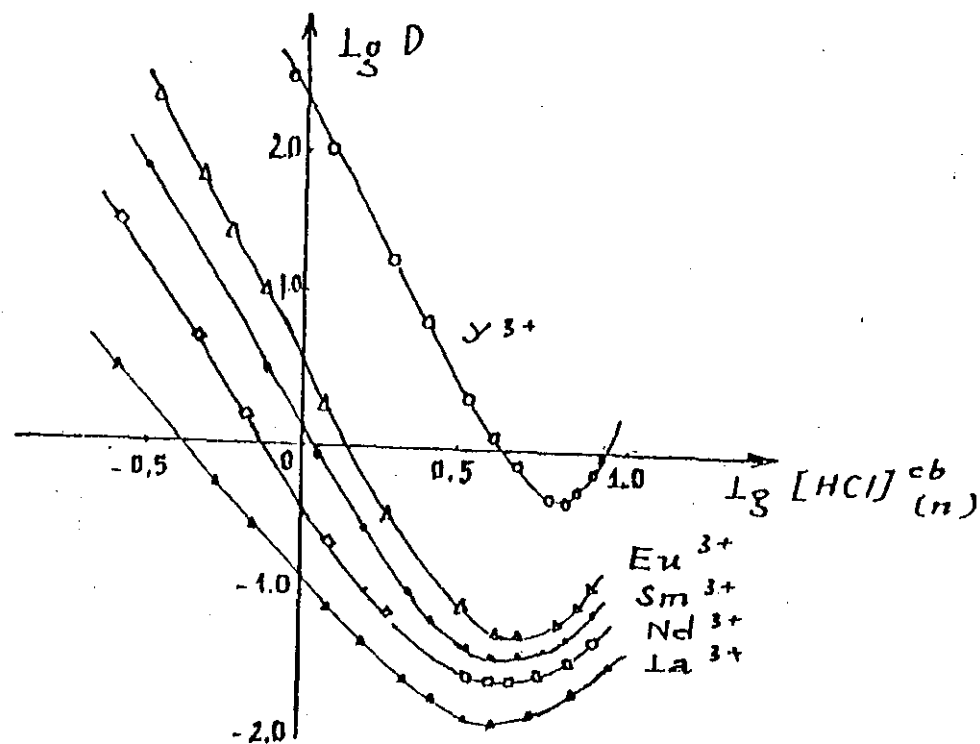
Theo chiều tăng của số thứ tự nguyên tử khả năng tạo phức của các ion Ln^{3+} tăng lên và do đó sự cạnh tranh chiết của HNO_3 đối với Ln^{3+} cũng giảm dần. Khi nồng độ HNO_3 cao hơn 9M, trong pha nước tồn tại phức $\text{H}_x\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+x}$. Phức này chiết vào pha hữu cơ theo phản ứng:



Khi nồng độ HNO_3 tăng, phức anion tạo ra càng nhiều và quá trình chiết Ln^{3+} dưới dạng phức anion càng mạnh. Do đó, ở vùng nồng độ HNO_3 cao (>9M), hệ số phân bố D của các Ln^{3+} tăng lên khi nồng độ HNO_3 tăng.

Để khảo sát sự phụ thuộc hệ số phân bố D của các NTĐH vào nồng độ HCl trong pha nước khi chiết bằng HDEHP, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm trong điều kiện sau: Dung dịch NTĐH 0,1M được pha trong HCl có nồng độ khác nhau. Pha hữu cơ là HDEHP 80% trong dầu hoả. Các điều kiện khác được duy trì như ở mục trên. Nồng độ HCl cân bằng trong pha nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch NaOH với chất chỉ thị metyl da cam. Nồng độ HCl cân bằng được khảo sát từ 0,2M đến 10M. Các NTĐH được dùng để nghiên cứu là Y^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} và La^{3+} .

Ở đây, Y^{3+} đại diện cho NTĐH phân nhóm nặng. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 2.



Hình 2. Sự phụ thuộc $\lg D$ vào $\lg [HCl]_{(n)}$ trong hệ HDEHP 80% - dầu hoả.

Từ hình 2 ta thấy, khi nồng độ HCl cân bằng ở pha nước tăng từ 0,2M đến 10M, giá trị D giảm dần và đạt giá trị cực tiểu ở vùng nồng độ HCl cân bằng từ 4,5M đến 7M sau đó D tăng lên. ở vùng $[HCl]_{(n)}$ thấp ($< 4M$) hệ số phân bố D của các NTĐH giảm mạnh khi $[HCl]_{(n)}$ tăng. Sự phụ thuộc $\lg D$ vào $\lg [HCl]_{(n)}$ gần như là tuyến tính với hệ số góc ≈ 3 . Khi $[HCl]_{(n)}$ tăng lên trên 4M, các đường cong đều có cực tiểu. Sau khi đạt giá trị cực tiểu, hệ số phân bố D của các NTĐH tăng lên khi $[HCl]_{(n)}$ tăng.

Hai nhánh của đường cong biểu diễn sự phụ thuộc $\lg D$ vào $\lg [HCl]_{(n)}$ khi chiết các NTĐH bằng HDEHP có thể được giải thích bằng hai cơ chế chiết khác nhau :

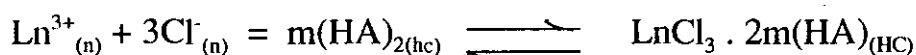
Ở vùng nồng độ HCl cân bằng thấp, các ion Ln^{3+} trong pha nước tham gia phản ứng với các phân tử HDEHP dime tạo thành các hợp chất nội phức. Phản ứng chiết xảy ra theo phương trình sau:



Ở đây, $(HA)_{2(hc)}$ ký hiệu phân tử HDEHP ở dạng dime, (n) và (hc) là ký hiệu pha nước và pha hữu cơ.

Ở vùng nồng độ HCl cân bằng cao, hệ số phân bố D đạt giá trị cực tiểu sau đó tăng lên khi $[HCl]_{(n)}$ tăng. Điều này được giải thích bằng sự thay đổi cơ

chế chiết. Khi tăng nồng độ HCl cơ chế chiết tạo hợp chất nội phức chuyển sang cơ chế tạo hợp chất solvat, tương tự như khi chiết NTĐH bằng TBP:



Trong trường hợp này các phân tử HDEHP thay thế các lưỡng cực nước trong cấu phối trí. Liên kết ch nhận hình thành giữa ôxy của nhóm P=O có đôi điện tử tự do và các ion NTĐH có các quỹ đạo d và f còn trống. Theo cơ chế này khi tăng nồng độ Cl⁻, cân bằng chuyển dịch về phía phải, tạo ra dạng hợp chất được chiết và làm cho hệ số phân bố D tăng lên khi nồng độ HCl tăng. Từ hình 2 ta thấy, ở giá trị [HCl]_(n) không đổi, hệ số phân bố D tăng khi số thứ tự của các NTĐH tăng.

1.2. Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân chiết

Chúng tôi đã khảo sát sự phụ thuộc dung lượng chiết của pha hữu cơ đối với Ln³⁺ vào nồng độ TBP trong dầu hoả. Kết quả thu được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1. Dung lượng chiết La³⁺ của TBP trong dầu hoả trong hệ
La(NO₃)₃ - HNO₃ 0,2M -TBP

TBP, %	100	80	60	40	20
[La ³⁺](hc), g/l	150,1	117,0	82,2	37,0	9,6

Từ bảng 10 ta thấy, dung lượng chiết La³⁺ của pha hữu cơ phụ thuộc nhiều vào nồng độ TBP. Muốn cho dung lượng chiết cao (và như vậy công suất của thiết bị lớn) phải dùng TBP có nồng độ lớn. Khi dùng TBP có nồng độ 100%, thời gian phân pha lâu do độ nhớt của pha hữu cơ lớn. Vì vậy chúng tôi chọn nồng độ TBP trong dầu hoả là 80%. Trong trường hợp này, phải lưu ý tới sự thay đổi thành phần pha hữu cơ trong quá trình sử dụng TBP do dầu hoả bay hơi.

Để khảo sát sự phụ thuộc của hệ số phân bố D và hệ số phân chia β vào nồng độ HDEHP trong pha hữu cơ, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm chiết ở điều kiện như sau: nồng độ NTĐH trong pha nước ban đầu là 0,065M, nồng độ HCl cân bằng trong pha nước là 4M, thể tích 2 pha là 5ml/5ml, nồng độ HDEHP trong pha hữu cơ tính theo thể tích là 100%, 66%, 50%, 33%. Dung môi pha loãng là dầu hoả cất ở phân đoạn 170-210°C. Ở các thí nghiệm này, Y³⁺ và Yb³⁺ đại diện

cho các NTĐH nặng, còn Tb^{3+} là NTĐH trung gian gần nhóm nặng nhất đại diện cho các tạp chất cần tách. Số liệu thu được trình bày trên bảng 2.

Bảng 2. Giá trị D và β của Yb^{3+} , Y^{3+} và Tb^{3+} khi chiết bằng HDEHP có nồng độ thay đổi trong dầu hoả

Ln	Nồng độ HDEHP trong dầu hoả, % thể tích							
	100		66		50		33	
	D	$\beta_{Ln2/Ln1}$	D	$\beta_{Ln2/Ln1}$	D	$\beta_{Ln2/Ln1}$	D	$\beta_{Ln2/Ln1}$
Yb^{3+}	39,001	11,13	17,182	11,99	9,417	12,42	5,623	12,87
Y^{3+}	3,505	6,34	1,433	7,50	0,758	7,90	0,437	8,25
Tb^{3+}	0,553		0,191		0,096		0,053	

Từ bảng 2 ta thấy, ở nồng độ HDEHP cố định, hệ số phân bố D của các NTĐH tăng lên khi số thứ tự tăng. Điều này có liên quan tới khả năng tạo phức tăng khi số thứ tự của NTĐH tăng. Khi nồng độ HDEHP giảm hệ số phân bố D của NTĐH giảm nhiều, nhưng hệ số phân chia của các cặp NTĐH lại tăng lên chút ít. Điều đó là do khi nồng độ HDEHP trong pha hữu cơ giảm, tốc độ giảm hệ số phân bố ở các NTĐH không như nhau. ở các NTĐH nặng do khả năng tạo phức với HDEHP mạnh hơn so với các NTĐH nhẹ nên tốc độ giảm D nhỏ hơn là ở các NTĐH nhẹ.

Qua khảo sát chúng tôi thấy, khi dùng HDEHP có nồng độ cao, khả năng chiết các NTĐH lớn (D cao). Tuy nhiên, do độ nhớt cao nên thời gian phân pha lâu. Thêm vào đó, do hệ số phân bố của các NTĐH nhẹ cũng cao, chúng đi vào pha hữu cơ với một lượng đáng kể. Khi dùng HDEHP pha loãng, thời gian phân pha nhanh và có khả năng tách các NTĐH nặng ra khỏi các NTĐH nhẹ dễ hơn (giá trị β cao hơn). Tuy nhiên, trong trường hợp này dung lượng chiết của pha hữu cơ nhỏ hơn, hiệu suất của quá trình tách sẽ thấp.

2. Tách chiết phân chia Tb và Dy từ đất hiếm nặng Yên Phú

Đất hiếm nặng Yên Phú sau khi đã được xử lý tách sơ bộ 2 nhóm nặng, nhẹ bằng phương pháp kết tủa sunphat kép và hoà tan trong HNO_3 có thành phần hoá học như trong bảng 3.

Bảng 3. Thành phần đất hiếm trong dung dịch đầu

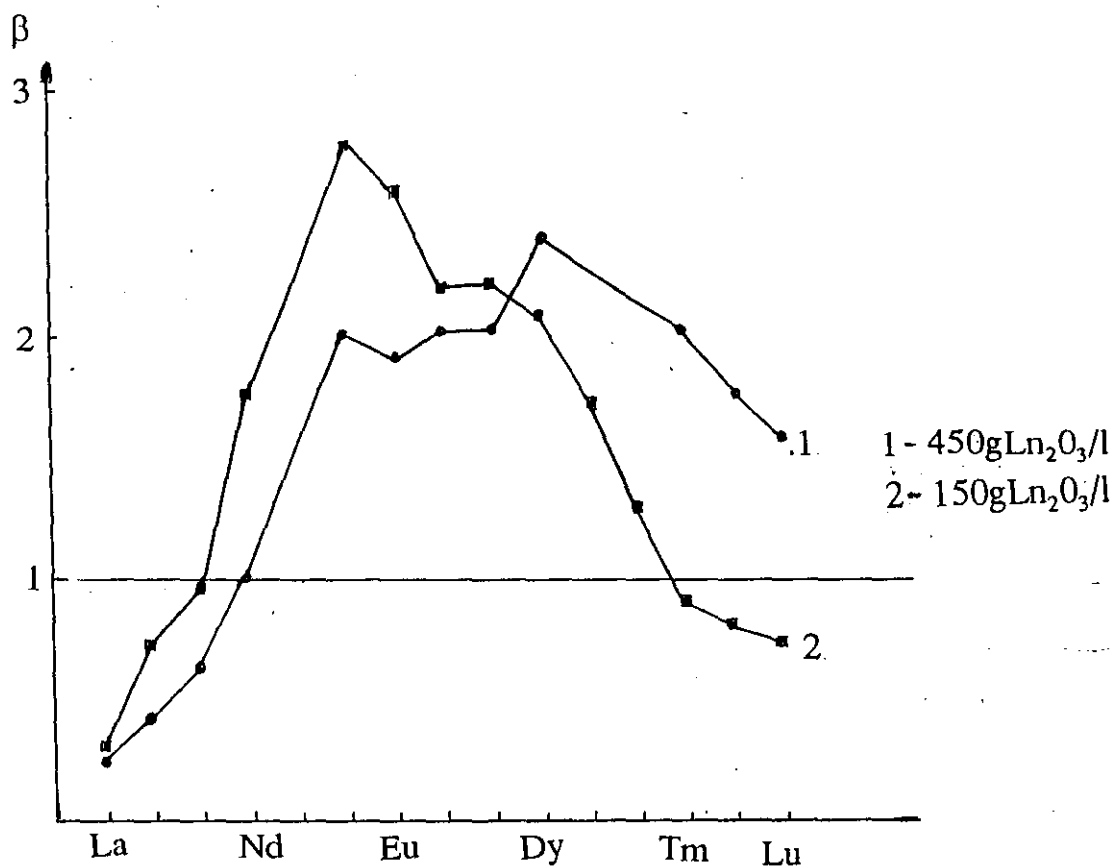
NTĐH	Hàm lượng, %	NTĐH	Hàm lượng, %
La	1,29	Tb	1,61
Ce	1,30	Dy	11,96
Pr	0,80	Ho	2,46
Nd	4,35	Y	48,81
Sm	3,32	Er	7,26
Eu	0,47	Tm	1,01
Gd	8,88	Yb	5,86
		Lu	0,62

Để thu hồi tất cả các NTĐH từ quặng Yên Phú một cách hợp lý và có hiệu quả kinh tế, quá trình phân chia làm sạch Tb và Dy từ hỗn hợp các NTĐH có thành phần như trên sẽ được tiến hành qua 4 công đoạn nối tiếp nhau:

- Phân chia 2 phân nhóm nặng, nhẹ bằng phương pháp chiết với TBP trên hệ chiết liên tục.
- Tách các NTĐH (Sm, Eu, Gd) khỏi các NTĐH nặng còn lại bằng chiết với HDEHP trên hệ chiết gián đoạn.
- Tách Tb từ các NTĐH nặng (Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu) bằng chiết với HDEHP trên hệ chiết gián đoạn.
- Tách Dy từ các NTĐH nặng còn lại bằng chiết với HDEHP trên hệ chiết gián đoạn.

2.1. Phân chia 2 nhóm nặng, nhẹ bằng phương pháp chiết với TBP

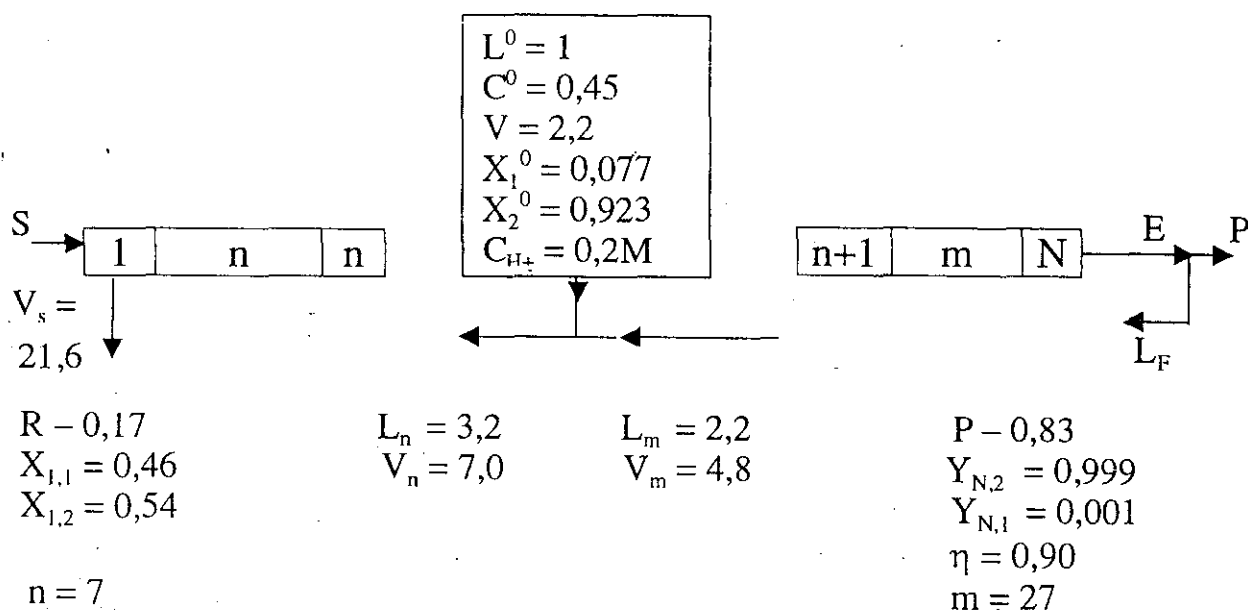
Nồng độ của dung dịch nitrat đất hiếm ảnh hưởng đáng kể đến hệ số phân chia hai phân nhóm đất hiếm nặng, nhẹ theo biên Sm/Nd. Khảo sát ảnh hưởng này khi chiết các NTĐH bằng TBP 80% trong dầu hoả từ dung dịch $150\text{gLn}_2\text{O}_3/\text{l}$ và $450\text{gLn}_2\text{O}_3/\text{l}$ cho thấy khả năng phân chia 2 phân nhóm này (xem hình 3)



Hình 3. Hệ số phân chia của các NTĐH trong hệ chiết $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3$ 0,2M - TBP 80%

Kết quả từ hình 3 cho thấy khi sử dụng dung dịch đất hiếm nồng độ $450\text{gLn}_2\text{O}_3/\text{l}$ chúng ta có thể phân chia 2 phân nhóm nặng, nhẹ theo biên Sm - Nd, ở đó giá trị của hệ số phân chia bằng 1,65 và trên thiết bị chiết liên tục ngược dòng.

Phương pháp tính các thông số cho hệ chiết này được tiến hành theo [13] và sơ đồ phân chia 2 phân nhóm đất hiếm nặng và nhẹ được trình bày ở hình 4.



Hình . 4 Sơ đồ phân chia đất hiếm nhóm nặng, nhẹ bằng phương pháp chiết TBP

- Tính toán các thông số cho quá trình công nghệ phân chia thu hồi $\sum S_m$ có độ sạch 99,9% và hiệu suất thu hồi $\sum S_m$ là 90%:

$$G_m = \frac{1,65 - 1}{1,65} = 0,394$$

$$G = 0,8 \times G_m = 0,315$$

$$G = \frac{R \times X_{1,1}}{L_n \times X_1^0} \quad L_n = \frac{R \times X_{1,1}}{G \times X_1^0} = \frac{1}{G} = \frac{1}{0,315} = 3,175$$

$$E_n = L_n - R = 3,175 - 0,170 = 3,005$$

$$E_N = \frac{E_n \times M_{tb}^N}{M_{tb}^n} = \frac{3,005 \times 147,8}{148,9} = 2,983$$

$$L_m = L_n - 1 = 3,175 - 1 = 2,175$$

$$V_m = \frac{L_m}{0,450} = \frac{2,175}{0,450} = 4,81$$

$$P = E_N - L_\phi$$

$$L_\phi = E_N - P$$

$$P = 0,9226 \times 0,9 \times \frac{100}{99,9} = 0,831$$

$$L_\phi = 2,983 - 0,831 = 2,152$$

* Tính số bậc khoáng rửa chiết:

$$q_2 = \frac{Y_{N,2} / 1 - Y_{N,2}}{Y_{n,2}^0 / 1 - Y_{n,2}^0} = \frac{0,999/0,001}{0,923/0,077} = \frac{999}{11,99} = 83,3$$

$$m = \frac{\lg [q_2 \cdot \frac{\beta(1 - G \cdot Y_n^0) - 1}{\beta(1 - G) - 1}]}{\lg [\beta(1 - G \cdot Y_n^0)]} = \frac{\lg [83,3 \cdot \frac{1,65(1 - 0,3 \times 0,923) - 1}{1,65(1 - 0,3) - 1}]}{\lg [1,65(1 - 0,3 \times 0,923)]}$$

$$= \frac{\lg(83,3 \cdot \frac{0,193}{0,155})}{\lg 1,193} = \frac{\lg 103,722}{\lg 1,193} = \frac{2,0159}{0,0766} = 26,3 \approx 27$$

* Tính số bậc khoáng chiết:

$$x_{1,1} = \frac{0,077}{0,169} = 0,456 \quad q_1 = \frac{0,456/0,544}{0,077/0,923} = \frac{0,8382}{0,0834} = 10,05$$

$$x_1^0 = 0,077 \quad \frac{x_{1,1}}{x_0} = \frac{0,456}{0,077} = 5,922$$

$$\beta_{\partial\phi} = \frac{\frac{x_1}{x_2} [\beta(1 - x_0) + x_0] - 1}{\frac{x_1}{x_0} - 1}$$

$$= \frac{5,922 [1,65(1 - 0,077) + 0,077] - 1}{5,922 - 1} = \frac{9,475 - 1}{4,922} = 1,72$$

$$n = \frac{\lg [q_1 \cdot \frac{\beta_{\partial\phi}(1 - r \cdot x_1^0) - 1}{\beta(1 - r) - 1}]}{\lg [\beta_{\partial\phi}(1 - r \cdot x_1^0)]} = \frac{\lg [10,05 \cdot \frac{1,72(1 - 0,3 \times 0,077) - 1}{1,72(1 - 0,3) - 1}]}{\lg [1,72(1 - 0,3 \times 0,077)]}$$

$$= \frac{\lg (10,05 \cdot \frac{0,204}{0,6804})}{\lg 1,6804} = \frac{\lg 33,52}{\lg 1,6804} = \frac{1,5253}{0,2254} = 6,8 \approx 7$$

2.2. Tách các NTĐH (Sm, Eu, Gd) khỏi các NTĐH nặng bằng chiết với HDEHP

Sau khi tách các NTĐH phân nhóm nhẹ, các NTĐH nặng có thành phần như trong bảng 4.

Bảng 4. Thành phần các NTĐH nặng

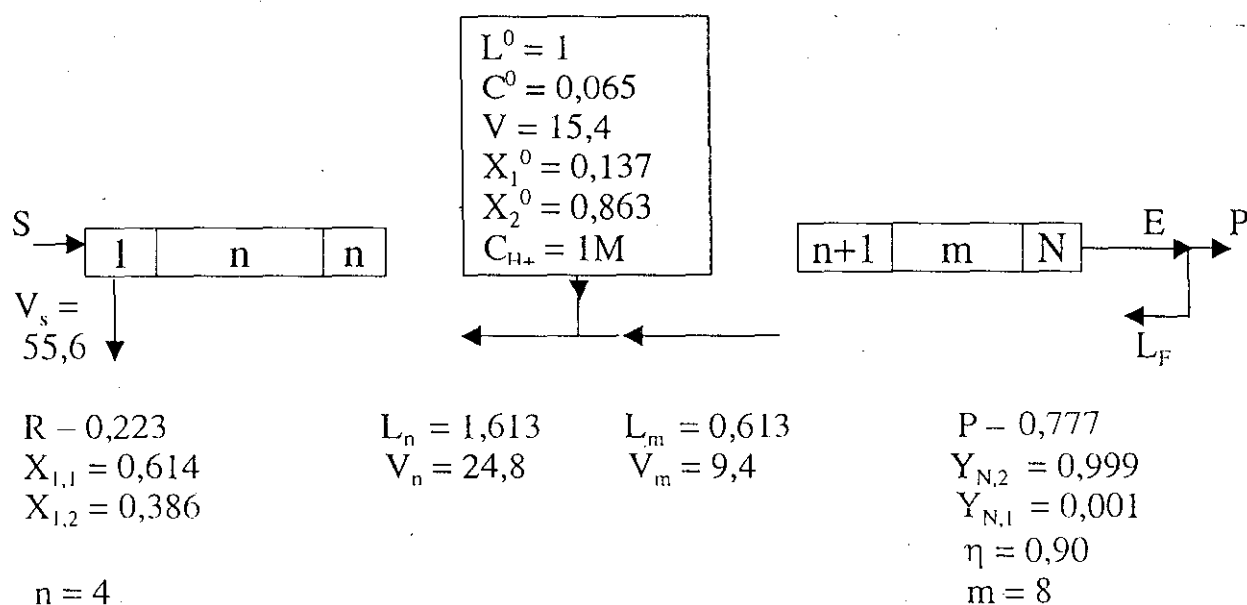
NTĐH	Hàm lượng, %	NTĐH	Hàm lượng, %
Sm	3,60	Ho	2,66
Eu	0,51	Y	52,96
Gd	9,61	Er	7,85
Tb	1,75	Tm	1,09
Dy	12,97	Yb	6,33
		Lu	0,67

Để phân chia tiếp phân nhóm nhẹ (Sm, Eu, Gd) và phân nhóm nặng (Tb - Lu) hệ chiết HDEHP - dầu hoả đã được sử dụng. Kết quả về ảnh hưởng của nồng độ HCl đến hệ số phân bố và hệ số phân chia được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng của nồng độ HCl đến hệ số phân bố và hệ số phân chia NTĐH (HDEHP, 50% thể tích)

NTĐH	HCl, 4M		HCl, 2M		HCl, 1,5M		HCl, 1M	
	D	β_{Ln_2/Ln_1}	D	β_{Ln_2/Ln_1}	D	β_{Ln_2/Ln_1}	D	β_{Ln_2/Ln_1}
Nd	0,0020		0,0043		0,0068		0,0258	
Sm	0,008	4,00	0,0184	4,28	0,0295	4,34	0,1108	4,30
Eu	0,014	1,75	0,350	1,90	0,0566	1,92	0,2106	1,90
Gd	0,020	1,43	0,0490	1,40	0,0803	1,42	0,2991	1,42
Tb	0,096	4,30	0,2160	4,41	0,3531	4,40	1,330	4,45
Dg	0,202	2,10	0,4751	2,20	0,7772	2,20	2,9921	2,25
Ho	0,315	1,56	0,7890	1,66	1,2898	1,66	4,9972	1,67
Er	0,709	2,25	1,8151	2,30	2,967	2,30	11,593	2,32

Từ các kết quả ở bảng 5 ta thấy, để phân chia 2 phân nhóm đất hiếm này theo biên Gd-Tb nồng độ HCl 1M là thích hợp. Hệ số phân chia $\beta_{Tb/Gd} = 4,45$. Quá trình tính toán tương tự như phần trên. Các điều kiện thích hợp cho quá trình tách 2 phân nhóm và sơ đồ công nghệ như sau (hình 5):

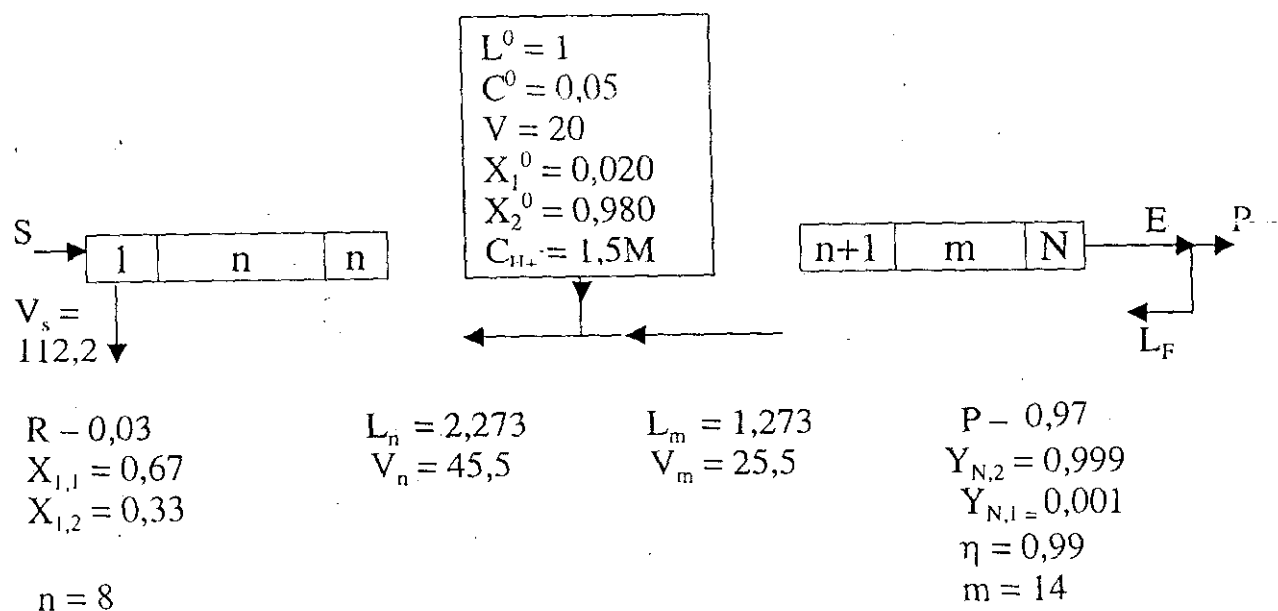


Hình . 5 Sơ đồ phân chia đất hiếm phân nhóm nặng, nhẹ bằng phương pháp chiết HDEHP.

2.3. Tách Tb từ các NTĐH nặng bằng chiết với HDEHP

Hỗn hợp đất hiếm nặng sau khi đã tách đất hiếm nhẹ được tiếp tục phân chia để thu nhận Tb. Hệ số phân chia $\beta_{Dy/Tb} = 2,2$. Quá trình tính toán được tiến hành tương tự như phần trước. Các điều kiện cho quá trình thu nhận Tb và sơ đồ tách chiết được đưa ra trên hình 6.

Tb sản phẩm có độ sạch 67% đã được chiết làm sạch lần thứ hai và độ sạch của ôxit Tecbi đạt được 95,2% (Dy-1,2%; Ho-0,5%; Y-2,8%; Er-0,3%)



Hình . 6 Sơ đồ tách Tb khỏi đất hiếm nặng bằng phương pháp chiết HDEHP.

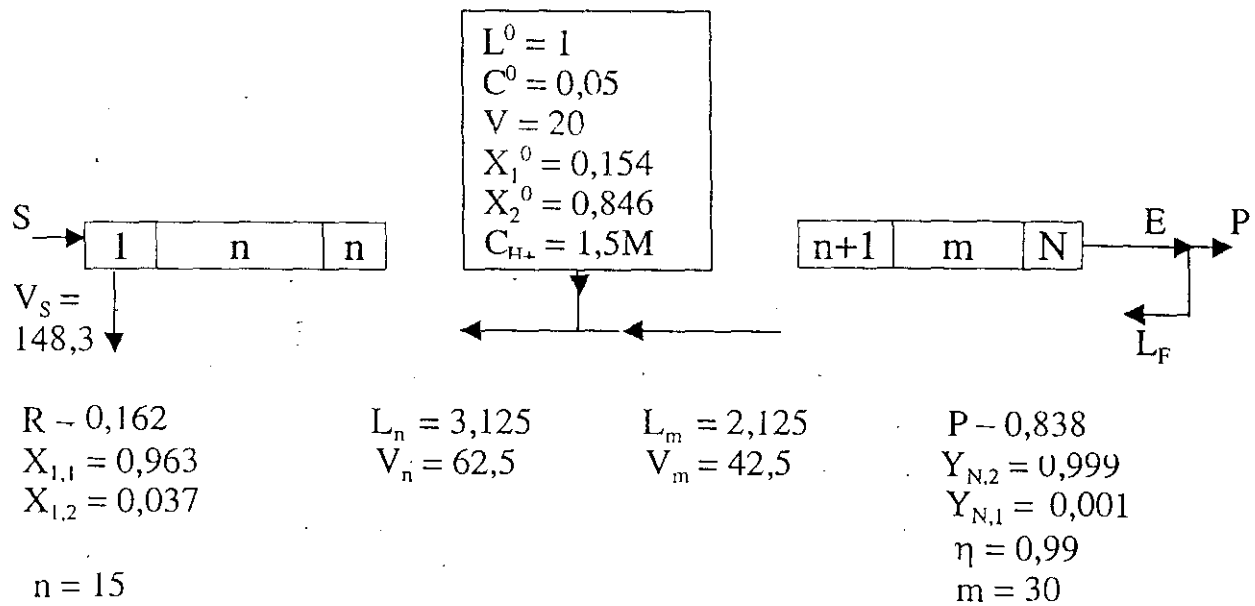
2.4. Thu nhận Dy từ các NTĐH nặng bằng chiết với HDEHP

Hỗn hợp đất hiếm nặng sau khi đã tách Tb có thành phần hóa học như trong bảng 6.

Bảng 6. Thành phần các NTĐH được sử dụng để phân chia Dy

NTĐH	Hàm lượng, %	NTĐH	Hàm lượng, %
Dy	15,36	Tm	1,31
Ho	3,19	Yb	7,45
Y	62,53	Lu	0,83
Er	9,33		

Hệ số phân chia giữa Ho và Dy có giá trị $\beta_{Ho/Dy} = 1,66$. Các điều kiện cho quá trình thu nhận Dy_2O_3 đã được tính toán và sơ đồ tách chiết Dy được trình bày ở hình 7.



Hình . 7 Sơ đồ tách Dy khỏi đất hiếm nặng bằng phương pháp chiết HDEHP.

Dy sản phẩm thu được có độ sạch 96,4% (Ho-0,4%; Y-3,0%; Er-0,2%)

Các ôxit Tecbi và Dyprozi nhận được bằng phương pháp chiết đã được làm sạch tiếp để đạt độ sạch 99% bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion (phần sau).

kết luận

1. Đã nghiên cứu phương pháp tách làm sạch ôxit Tb và ôxit Dy từ đất hiếm yên phú bằng phương pháp chiết.
2. Đã chế tạo 40 g ôxit Tecbi có thành phần: Tb-95,2%, Dy- 1,2%, Ho- 0,5%, Y- 2,8%, Eu-0,3% và 180 g ôxit Dy có thành phần: Dy-96,4%, Ho- 0,4%, Y-3,0% và Er- 0,2%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Д.И.Рябчиков, В.А.Рябухин, Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия, М. "Наука", С. 294 (1966)
2. А.И.Михайличенко, Е.В.Михлин, Ю.Б.Патрикеева, редкоземельные металлы, М. "Металлургия", С. 76-93 (1987)
3. М.Т.Саюн, К.Х.Царева, Цементация редкоземельных, элементов амальгамами щелчных металлов, ЖНХ, Т.7, № I, С.227-232(1962)
4. M. E. Baranowski, J. Baranowska, Preparation of high-purity Europium oxide using combined reduction-in charge method, International rare earth Conference, ETH Zurich, Switzerland, March. 4 - 8 , (1985).
5. D.F.Peppard, E.P.Horwith, G.W. Mason, J.Inong. Nucl. Chem., V.24, 429 - 439 (1962).
6. P.H. Spedding, J.E.Powell, E.J.Whoelwright, The use of copper as the retaining ion in the elution of rare earths with ammonium ethylen diamino tetraacetate solutions; J Amer. Chem. Soc, V.76, No 9, P.2557 - 2560 (1954)
7. Г.В.Коргиусов, Е.Н.Патрушева, Экстракционные методы разделения РЗЭ. В Кн.: редкоземельные металлы. М.: Изв-во АН СССР, С. 196-208 (1963)
8. А.И.Михайличенко, Е.Б.Михлин, Ю.Б.Патрикеев , Редкоземельные металлы. М.: Metallurgia (1987).
9. Pierret, P.Peck, Analyst, V.88, P.217 (1963).
10. G.V.Korgusov, N.A.Danilov, Y.S.Krulov, et al. Investigation of rare elements extraction with different carboxylic acids:Proceedings international solvent extraction conference, V.2, P1109 - 1129 (1974).
11. Берестовой А.М., Белоглазов И.Н. Жидкостные экстракторы, "Химия", Ленинградское отделение, 1982, 206 стр.
12. Chemical Abstracts từ năm 1980 đến 1991.
13. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М.: ИЛ., 1982. 266 с

TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

TÁCH VÀ LÀM SẠCH ÔXÍT TERBIUM & ÔXÍT DISPROSIUM
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ TRAO ĐỔI ION

Các cán bộ tham gia:

Đỗ Kim Chung	PGS,TS
Nguyễn Quang Huân	KS
Lại Xuân Nghiễm	KS
Trần Thị Minh Nguyệt	KS
Nguyễn Công Tráng	TS
Đỗ Thế Chân	TNV

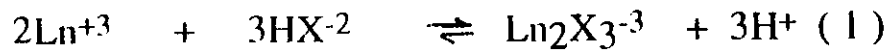
Hà nội 1998 - 1999

TỔNG QUAN

Terbium và Dysprosium là hai nguyên tố đất hiếm nằm kế liên nhau trong bảng hệ thống tuần hoàn. Số thứ tự của Terbium là 65, Dysprosium là 66. Theo cách phân chia nhóm của đất hiếm thì chúng thuộc phân nhóm đất hiếm nặng. Trong phân nhóm này người ta còn xếp cả một nguyên tố nữa, đó là Yttrium. Nguyên tố này rất đặc biệt. Tuy nó không ở dãy các nguyên tố đất hiếm, nhưng nó có nhiều tính chất hoá học và lí học rất giống các nguyên tố đất hiếm, như vậy nó được thừa nhận là một thành viên của họ đất hiếm. Trong các ngành kĩ thuật hiện đại, người ta sử dụng Terbium, Dysprosium có độ sạch cao. Để sản xuất đơn nguyên tố đất hiếm có độ sạch như vậy là một công việc rất phức tạp và khó khăn. Đặc biệt Terbium, Dysprosium là "hàng xóm" của nhau, để phân chia chúng và nhận sản phẩm có độ sạch cao là bài toán khó giải. Trước đây Terbium, Dysprosium được sản xuất bằng phương pháp kết tủa phân đoạn và phương pháp hoà tan chọn lọc. Cần nhấn mạnh rằng dùng những phương pháp này dù lặp đi lặp lại nhiều lần cũng chỉ nhận được sản phẩm đơn nguyên tố đất hiếm đạt đến độ sạch kĩ thuật mà thôi. Ngày nay nhờ sự phát triển của phương pháp chiết ngược dòng, liên tục, nhiều bậc và phương pháp sắc kí trao đổi ion mà các đơn nguyên tố đất hiếm mới được sản xuất với độ sạch bất kì, đáp ứng được yêu cầu làm nguyên liệu cho các ngành nghiên cứu, sản xuất vật liệu đặc biệt tiếp theo. Phòng Vật liệu tinh khiết, trong nhiều năm đã nghiên cứu phương pháp phân chia đất hiếm trên hệ cột sắc kí trao đổi ion; đã tích lũy được nhiều kinh nghiệm. Trên cơ sở đó, phòng Vật liệu tinh khiết, xây dựng một hệ làm sạch Terbium, Dysprosium và nghiên cứu để tìm ra các điều kiện tối ưu nhất, phù hợp với điều kiện vật chất, trang thiết bị hiện có của phòng thí nghiệm. Đồng thời sản xuất thử một lượng nhỏ Terbium, Dysprosium có độ sạch lớn hơn 99%.

Để phân chia và sản xuất các sản phẩm đơn nguyên tố đất hiếm có độ sạch cao, thông thường phải sử dụng phối kết hợp nhiều phương pháp. Kết hợp các chất tạo phức và sắc kí trao đổi ion trên cột được coi là phương án có hiệu quả nhất. Bằng phương pháp này Spedding [1] là người đầu tiên trên thế giới đã sản xuất các đơn nguyên tố đất hiếm có độ sạch quang phổ. Cơ sở của phương pháp này như sau:

Nếu khuấy và trộn đều dung dịch chứa đất hiếm Ln^{+3} với chất tạo phức H_3X , thì xảy ra phản ứng sau :

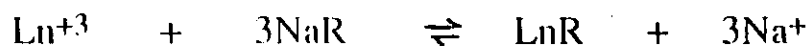


Đối với phản ứng này, có thể xác định được hằng số bền K_b . Với mười lăm nguyên tố đất hiếm, hằng số bền này có giá trị khác nhau. Sự khác nhau của hằng số bền lớn hơn sự khác nhau của độ hoà tan - cơ sở của phương pháp phân chia đất hiếm bằng kết tủa phân đoạn và hoà tan chọn lọc - như vậy khi tạo phức các nguyên tố đất hiếm có độ bền khác nhau. Chính sự khác biệt này đặt cơ sở cho việc phân chia chúng một cách thuận lợi.

Mặt khác nếu cho tiếp xúc dung dịch chứa đất hiếm Ln^{+3} với nhựa trao đổi ion ở dạng NaR , thì sẽ xảy ra phản ứng trao đổi

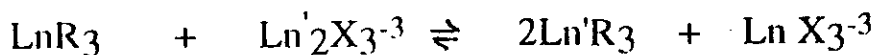


Có thể xác định được hằng số ái lực K_a của nhựa trao đổi ion đối với đất hiếm. Các nguyên tố đất hiếm có hằng số này khác nhau. Cả (1) và (2) đều là cơ sở được ứng dụng để tách đất hiếm. Nếu kết hợp chúng vào một quá trình tổng hợp thì hiệu ứng tách sẽ được cộng lại, thí dụ nếu cho chảy qua cột sắc kí trao đổi ion dung dịch chứa các ion đất hiếm thì phần đầu của cột tách sẽ giàu Lanthanum, còn phần cuối của cột sẽ giàu Lutetium. Các nguyên tố còn lại nằm ở từng vùng khác nhau theo thứ tự ứng với giá trị của hằng số ái lực K_a . Nếu qua cột này cho chảy dung dịch chất tạo phức thì quá trình phân chia đất hiếm lại được tiếp tục. Các nguyên tố đất hiếm có hằng số bền tạo phức cao được đi vào dung dịch, còn các nguyên tố đất hiếm có hằng số bền nhỏ sẽ thay thế vào gốc nhựa trao đổi ion. Quá trình này xảy ra liên tục và kết quả là khi chảy ra khỏi hệ thống cột sắc kí trao đổi ion ta nhận được những phân đoạn dung dịch có chứa đơn nguyên tố đất hiếm. Để đơn giản cho ta có thể khảo sát hai nguyên tố đất hiếm là Ln và Ln' . Quá trình trao đổi có thể biểu diễn bằng những phản ứng sau :





Và cuối cùng là phản ứng tổng hợp :



Phản ứng này xảy ra liên tục và đạt trạng thái cân bằng trên các đĩa , được gọi là đĩa lí thuyết . Ta có thể tính được hệ số trao đổi ion của phản ứng này . Từ đó tính được số đĩa lí thuyết , chiều cao cần thiết của cột sắc kí trao đổi ion để tách hoàn toàn một cặp đất hiếm .

Để tăng cường hiệu ứng phân chia , người ta còn nạp vào cột sắc kí các ion của kim loại mang điện tích dương hai , thí dụ Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , trước khi cho dung dịch đất hiếm chảy qua để phân chia . Ta gọi các ion kim loại này là chất làm chậm . Martumenco [2] đã sử dụng các nguyên tố đất hiếm nặng để làm chậm nhằm mục đích tách các nguyên tố đất hiếm nhẹ hơn .

PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Hệ cột trao đổi ion :

Hệ cột trao đổi ion phục vụ nghiên cứu làm sạch Terbium , Dysprosium gồm hai loại cột có kích thước khác nhau . Cột thứ nhất , ta gọi là cột tách . Cột thứ hai gọi là cột làm sạch . Hai cột dựng nối tiếp với nhau . Kích thước của chúng phải đảm bảo tối thiểu theo tỉ lệ : Chiều cao lớn gấp hai mươi lần đường kính . Chúng tôi đã sử dụng các cột được làm bằng thủy tinh pyrex để dựng hai hệ phân chia các nguyên tố đất hiếm sau :

a/ Hệ sắc kí trao đổi ion dùng để sản xuất thử :

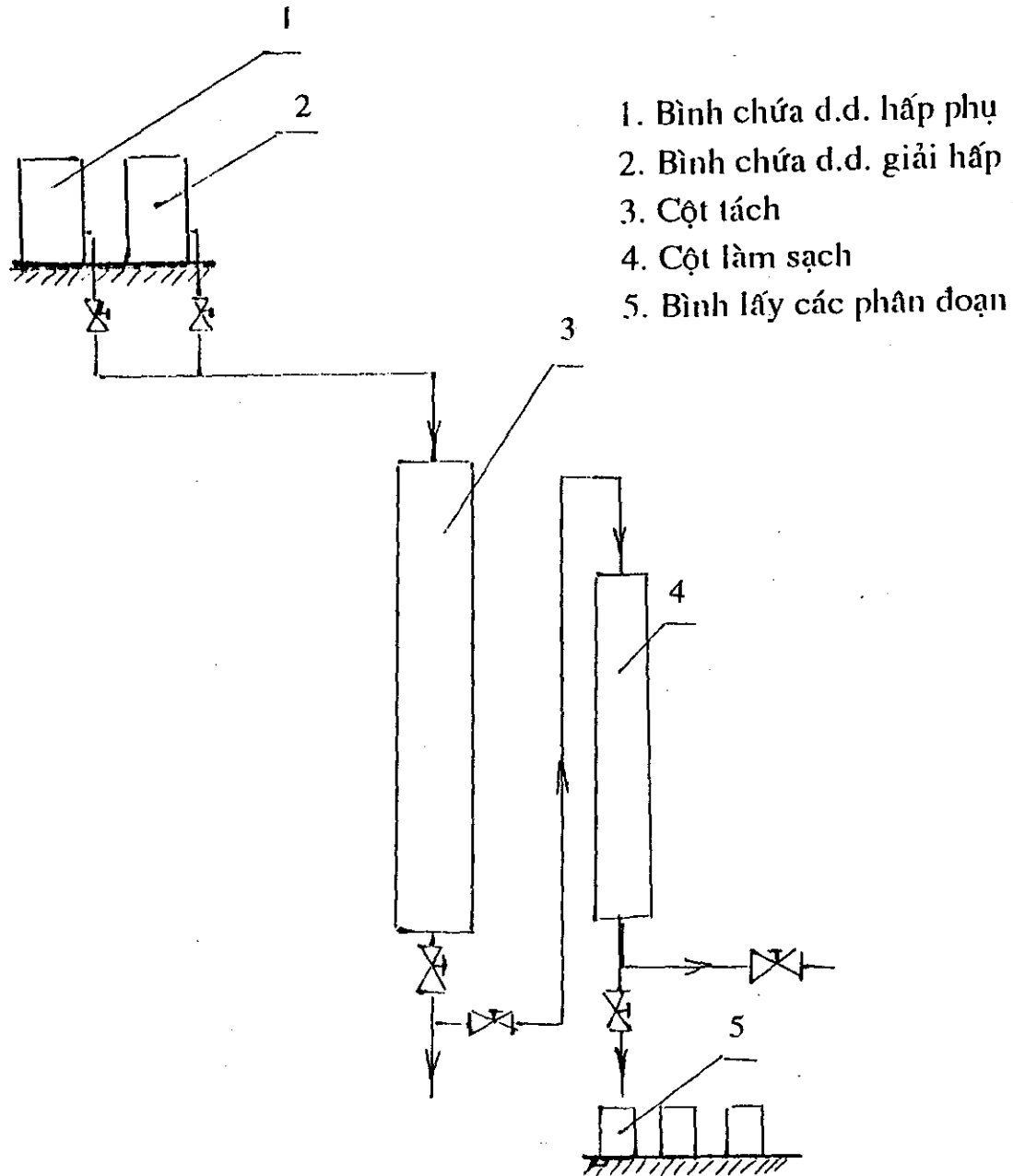
- Cột một chiều cao (H) = 1600 mm , và đường kính (2R) = 70 mm.

- Cột hai chiều cao (H) = 800 mm. và đường kính (2R) = 36 mm

b/ Hệ sắc kí trao đổi ion dùng để nghiên cứu :

- Cột một chiều cao (H) = 800 mm. và đường kính (2R) = 36 mm,
- Cột hai chiều cao (H) = 500 mm và đường kính (2R) = 18 mm.

Các cột được dựng trong một giá đỡ . Sơ đồ hệ cột sắc kí trao đổi ion được trình bày ở Hình 1 .



Hình 1. Sơ đồ hệ thống cột sắc kí trao đổi ion

2. Nhựa trao đổi ion :

Trên thị trường có bán nhiều loại nhựa trao đổi ion, do nhiều hãng nước ngoài khác nhau sản xuất. Trong phòng thí nghiệm của chúng tôi có sẵn loại nhựa trao đổi ion KPS, do Cộng hoà dân chủ Đức trước đây chế tạo. Chúng tôi đã sử dụng ngay loại nhựa này để nghiên cứu phân chia đất hiếm. KPS là một loại nhựa trao đổi ion catinoit axít mạnh. Nhựa thương phẩm KPS có kích thước lớn và không đồng đều. Nếu sử dụng ngay không qua xử lí, hiệu quả phân chia đất hiếm sẽ kém. Trước tiên phải tạo được nhựa có kích thước nhỏ và đồng đều. Nhựa được nghiền bằng máy nghiền bi sứ sau đó được rây để chọn các hạt nhựa có kích thước trong khoảng (150 - 200) Mes. Ngâm nước và khuấy mạnh để loại bỏ các bụi nhỏ bám vào. Sau cùng nhựa được nạp vào cột sắc kí trao đổi ion. Chú ý khi nạp nhựa vào cột, phải làm sao cho nhựa lắng đều, không phân thành những lớp khác nhau. Phần lớn nhựa thương phẩm, khi sản xuất có lẫn một số tạp chất hữu cơ và vô cơ. Cần thiết phải loại chúng đi. Đối với nhựa KPS ta tiến hành rửa nhựa trong các cột sắc kí trao đổi ion lần lượt bằng các dung dịch theo thứ tự sau :

- Dung dịch 1M NaOH
- Nước cất
- Dung dịch axít 1M HCl
- Nước cất
- Rượu Etilic 95%
- Nước cất

Lượng dung dịch rửa cần thiết là lượng dung dịch đẩy hết hoàn toàn dung dịch rửa trước nó và đẩy hết tạp chất chứa trong nhựa. Thường thể tích các dung dịch rửa lớn gấp ba lần thể tích cột trao đổi ion. Riêng đối với dung dịch HCl cần lớn gấp sáu lần. Quá trình làm sạch nhựa phải nhắc lại ba lần. Sau các bước xử lí này cột sắc kí trao đổi ion mới được đưa vào hoạt động phục vụ nghiên cứu phân chia đất hiếm.

3. Nguyên liệu đất hiếm :

Nguyên liệu ban đầu được khai thác tại vùng mỏ đất hiếm Yên Phú. Thành phần các nguyên tố đất hiếm đã được xác định [3]. Nguyên liệu ban đầu được làm giàu, sau đó được tách ra hai phân nhóm theo phương pháp kết tủa chọn lọc bằng muối sunphat kép [4]. Phân nhóm đất hiếm nặng được phòng thí nghiệm Vật liệu vô cơ xử lí tiếp và được tách ra từng nguyên tố trên máy chiết liên tục ngược dòng nhiều bậc đến độ sạch kĩ thuật. Phòng Vật liệu tinh

kiệt nhận sản phẩm này và bằng phương pháp sắc kí trao đổi ion trên cột tiếp tục tinh chế đến độ sạch lớn hơn 99% . Trong thời gian chờ đợi sản phẩm của phòng Vật liệu vô cơ , chúng tôi đã tự chế tạo mẫu nguyên liệu hỗn hợp đất hiếm có thành phần như sau để nghiên cứu : 40% Tb + 15% Y + 45% Dy .

4. Hoá chất sử dụng :

Tất cả các hoá chất dùng trong nghiên cứu này đều là loại sạch dùng cho phân tích :

- Các axit vô cơ : HNO_3 , HCl
- Các axit hữu cơ : CH_3COOH , COOH .
- Các muối : CuSO_4 , ZnSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Chất tạo phức EDTA và NH_4OH

Chuẩn bị dung dịch đất hiếm :

Tổng ôxít đất hiếm được hoà tan bằng axit nitric loãng , dung dịch thu được được điều chỉnh đến pH giá trị 3,5 bằng NH_4OH nồng độ thấp . Nồng độ đất hiếm được kiểm tra bằng chuẩn độ tạo phức DPTA .

Dung dịch $(\text{NH}_4)_3\text{V}$ được chuẩn bị bằng cách hoà tan H_4V (Etylendiamintetra axit axetic) với NH_4OH đến pH có giá trị 7,5 lọc bỏ tạp chất . Nồng độ của dung dịch được xác định theo nồng độ của dung dịch đất hiếm chuẩn .

Tách và làm sạch đất hiếm bằng phương pháp tạo phức sắc kí trao đổi ion , phải lưu ý đến một số điều kiện có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả tách là : Độ tải của cột sắc kí trao đổi ion , tốc độ chảy của dung dịch hấp phụ & dung dịch giải hấp phụ , nồng độ đất hiếm & EDTA , độ pH của dung dịch hấp phụ & dung dịch giải hấp phụ . v.v ...

Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng hệ cột có chiều cao dài hơn đường kính hai mươi lần và loại nhựa cationit KPS có kích thước từ 150 đến 200 Mes. . Các thông số đó đã được coi là tối ưu [5] và chúng không thay đổi . Mô hình hệ thống cột sắc kí trao đổi ion được biểu diễn ở Hình 1 . Tùy mục đích nghiên cứu mà chuyển đổi nhựa cationit từ dạng H^+ sang dạng Cu^{+2} (hoặc Zn^{+2} , Co^{+2} , NH_4^+) . Tiến hành sự chuyển đổi này bằng cách dùng hỗn hợp dung dịch 0,25M $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ + 0,25M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ cho chảy qua cột sắc kí . Khi nạp Cu^{+2} được 3/4 thể tích cột thì kết thúc . Rửa cột sắc kí bằng nước cất . Như vậy hệ thống sắc kí trao đổi ion đã sẵn sàng làm việc để phân chia đất hiếm .

5/ Chuẩn bị dung dịch hấp phụ và dung dịch giải hấp phụ :

Hỗn hợp đất hiếm (cần nghiên cứu) được đưa vào đầu trên của cột tách ở dạng dung dịch của phức chất $\text{NH}_4 [\text{LnEDTA}]$. Dung dịch này được chuẩn bị bằng cách hoà tan dung dịch đất hiếm vào dung dịch EDTA . Tùy vào mục đích nghiên cứu ta chuẩn bị dung dịch đất hiếm & EDTA có nồng độ khác nhau . Điều chỉnh độ pH của dung dịch hấp phụ bằng axit formic . Cho thêm một lượng 0,05M format amonia vào dung dịch giải hấp phụ EDTA để chống kết tủa và điều chỉnh đến giá trị thích hợp . Trong quá trình giải hấp phụ ta thu được sản phẩm theo từng phân đoạn . Mỗi phân đoạn bằng 1/10 thể tích của cột tách . Phân tích hàm lượng đất hiếm trong từng phân đoạn đó , ta xây dựng được đường cong giải hấp phụ . Dựa vào đồ thị đường cong giải hấp phụ , ta đánh giá được hiệu quả của quá trình phân chia đất hiếm và xác định được điều kiện tối ưu của quá trình này . Các thí nghiệm đều thực hiện nhiều lần để kết quả nghiên cứu có độ tin cậy cao . Sau đây là một số kết quả chính đã thực hiện trong năm 1998 của nghiên cứu này .

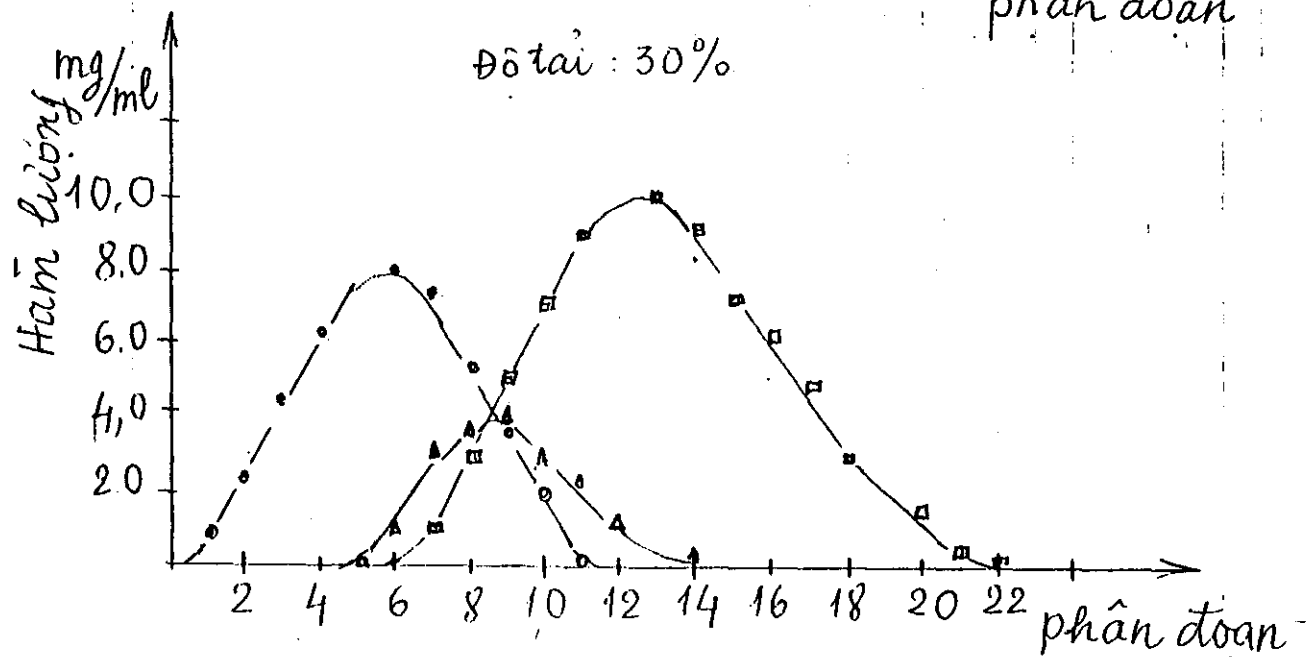
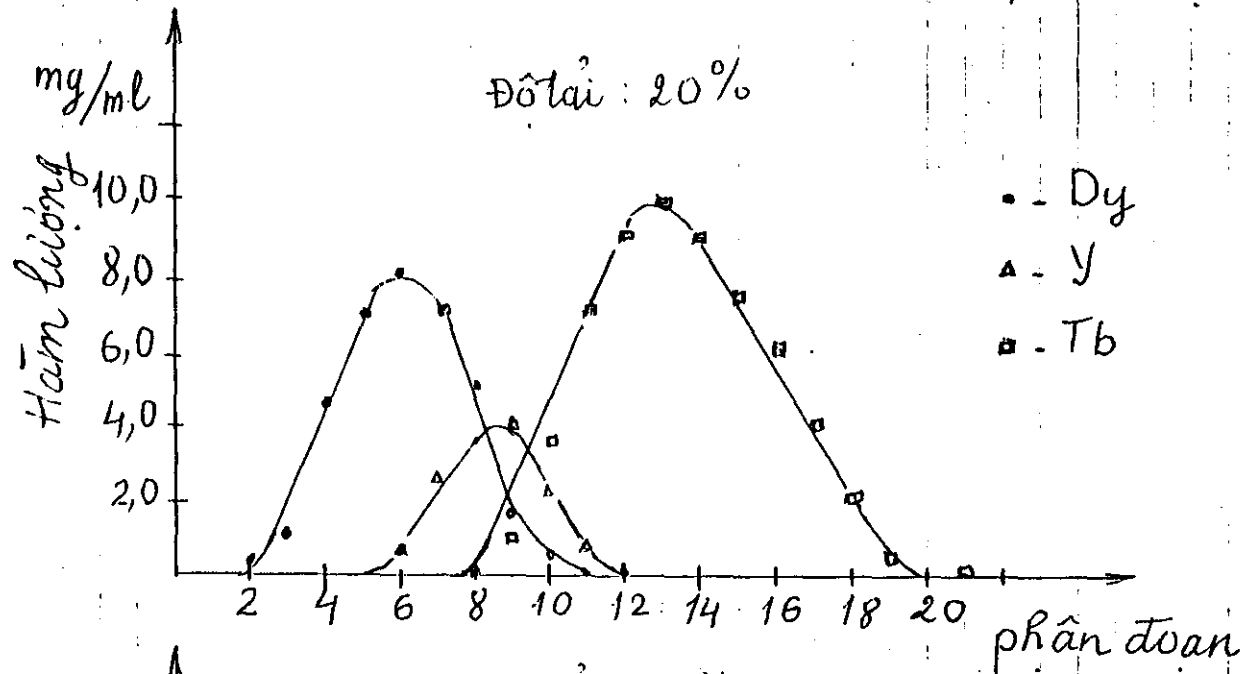
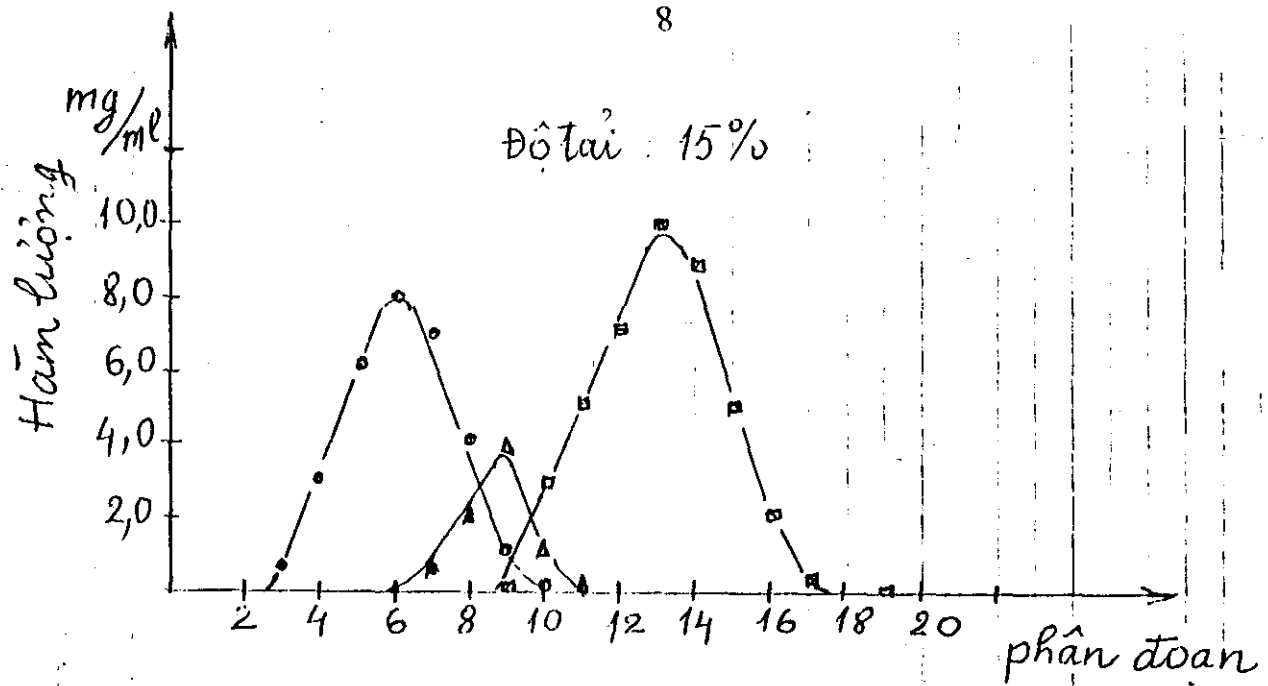
KẾT QUẢ VÀ LUẬN GIẢI

a/ Khảo sát độ tải của hệ sắc kí trao đổi ion :

Hình 2 biểu diễn đường cong giải hấp phụ của hỗn hợp đất hiếm (A) ở những độ tải của cột tách lần lượt là 15 % , 20% , 30 % , ta nhận thấy rõ ràng là khi tải cột lớn hơn 20% thì phổ của Yttrium trùm lên phần lớn phổ của Terbium & Dysprosium . Như vậy muốn tách được hỗn hợp đất hiếm này ta chỉ được phép nạp vào cột tách lượng đất hiếm nhỏ hơn 20% tải cột.

b/ Nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ đất hiếm trong dung dịch hấp phụ:

Hình 3 biểu diễn đường cong giải hấp phụ của hỗn hợp đất hiếm (A) với nồng độ của chúng ở dung dịch hấp phụ lần lượt là 0,01M , 0,05 M , 0,1 M . Ta nhận thấy nếu nồng độ đất hiếm nhỏ thì từng nguyên tố đất hiếm tách tốt , ta nhận được sản phẩm có độ sạch cao & hiệu suất thu hồi lớn. Trái lại nếu ta nâng nồng độ đất hiếm lên cao , thì các nguyên tố đất hiếm không tách ra khỏi nhau , phần trùm của các phổ lớn . Điều lí tưởng nhất thực hiện tách đất hiếm ở nồng độ thấp , nhưng trong thực tế khó ứng dụng , vì làm việc ở chế độ đó phải



Hình 2. Đường cong giải hấp phụ với các độ tải của cột sắc kí trao đổi ion khác nhau.

sử dụng nhiều cột tách và lượng dung dịch hấp phụ rất lớn, tốn nhiều thời gian. Chính vì những nguyên nhân đó, chúng tôi lựa chọn nồng độ đất hiếm ở dung dịch hấp phụ là 0,05 M, để thực hiện phân chia Terbium, Dysprosium. Như vậy so với phân chia đất hiếm thuộc phân nhóm nhẹ [6], nồng độ đất hiếm ở dung dịch hấp phụ sử dụng là 0,1 M., thì để tách các nguyên tố ở phân nhóm nặng, nồng độ đất hiếm ở dung dịch hấp phụ nhỏ hơn hai lần.

c/ Lựa chọn trị pH của dung dịch hấp phụ & giải hấp phụ :

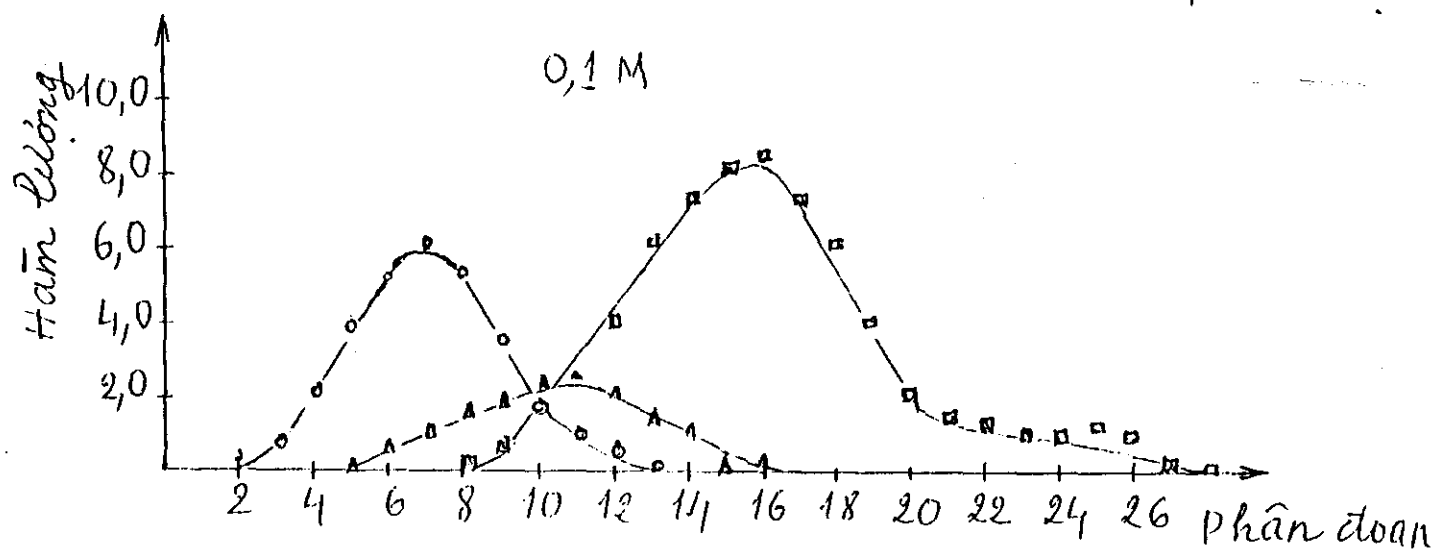
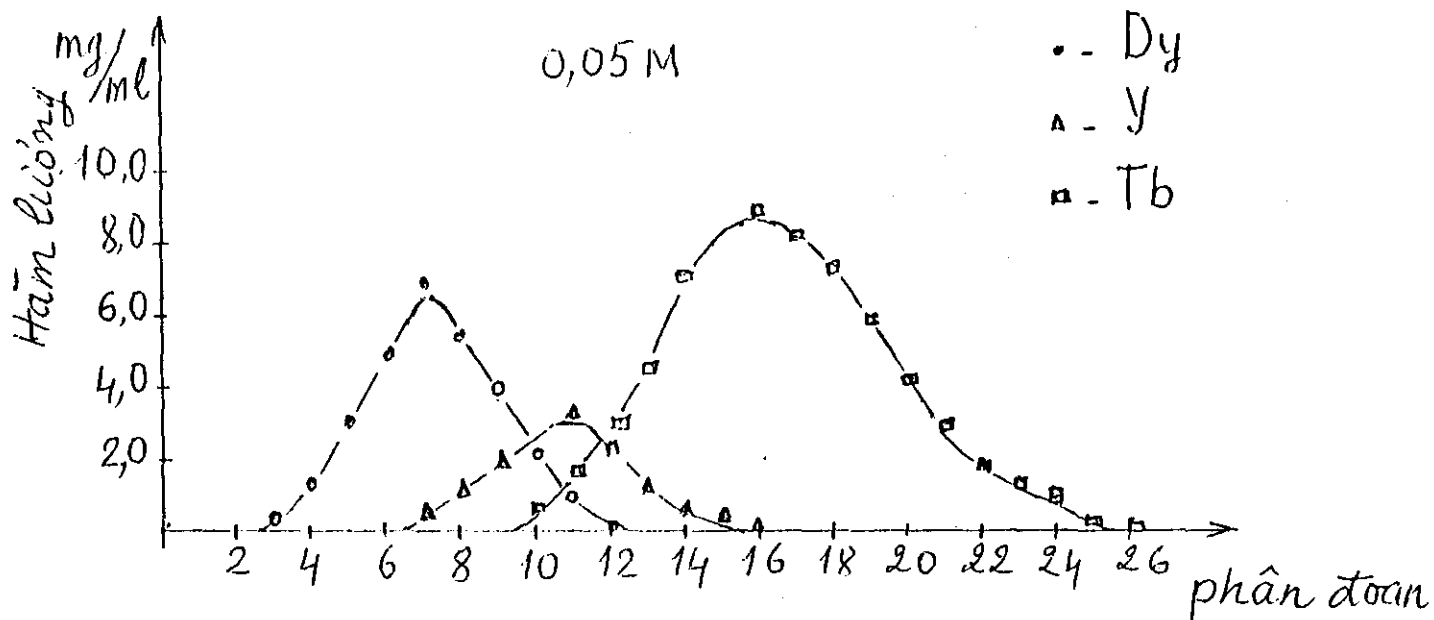
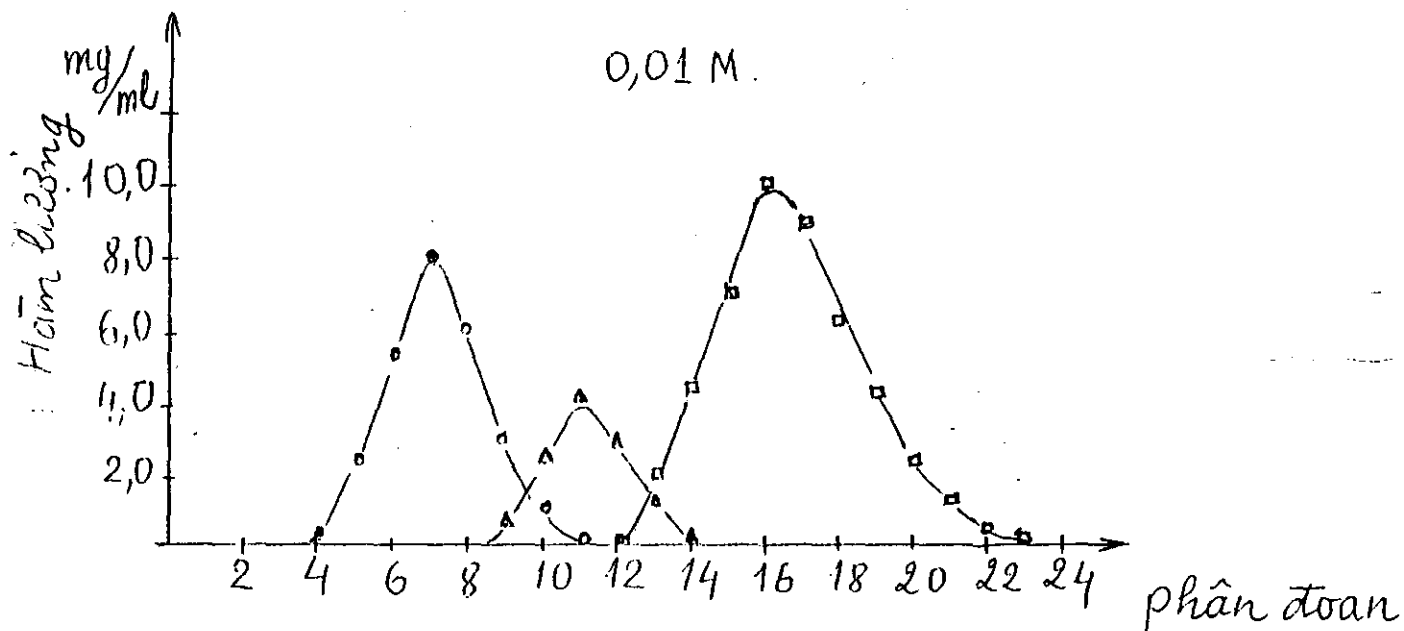
Độ pH, hay chính xác hơn là nồng độ i-on H^+ trong dung dịch hấp phụ và giải hấp phụ có vai trò quan trọng trong quá trình phân chia đất hiếm. Nhìn chung pH thấp thì quá trình tách Terbium, Yttrium, Dysprosium tốt. Nhưng vì ta sử dụng chất tạo phức EDTA, do vậy không thể hạ thấp pH xuống dưới giá trị 2 được, bởi vì nhỏ hơn giới hạn đó EDTA sẽ tạo tủa và bịt chặt cột trao đổi ion, làm cho dung dịch hấp phụ không tiếp tục chảy qua hệ thống cột sắc ký trao đổi ion được. Chúng tôi đã chọn giá trị pH cho dung dịch hấp phụ bằng 3,5, cho dung dịch giải hấp phụ bằng 7,5. Trong điều kiện ấy quá trình phân chia tốt và ổn định. Chúng tôi đã kiểm tra giá trị pH ở các phân đoạn giải hấp phụ. Kết quả pH dao động từ 2,5 đến 3,2. Tại đỉnh pic, ở đó nồng độ đất hiếm lớn

thì giá trị pH gần bằng 2,2. Đây cũng là một dấu hiệu xác định các đỉnh của đường cong rửa giải đất hiếm. Tóm lại, nhằm mục đích tách Terbium & Dysprosium tốt nhất, chúng tôi chọn giá trị pH của dung dịch hấp phụ là 3,5 và của dung dịch giải hấp phụ là 7,5. Dùng axit formic để điều chỉnh giá trị pH đó

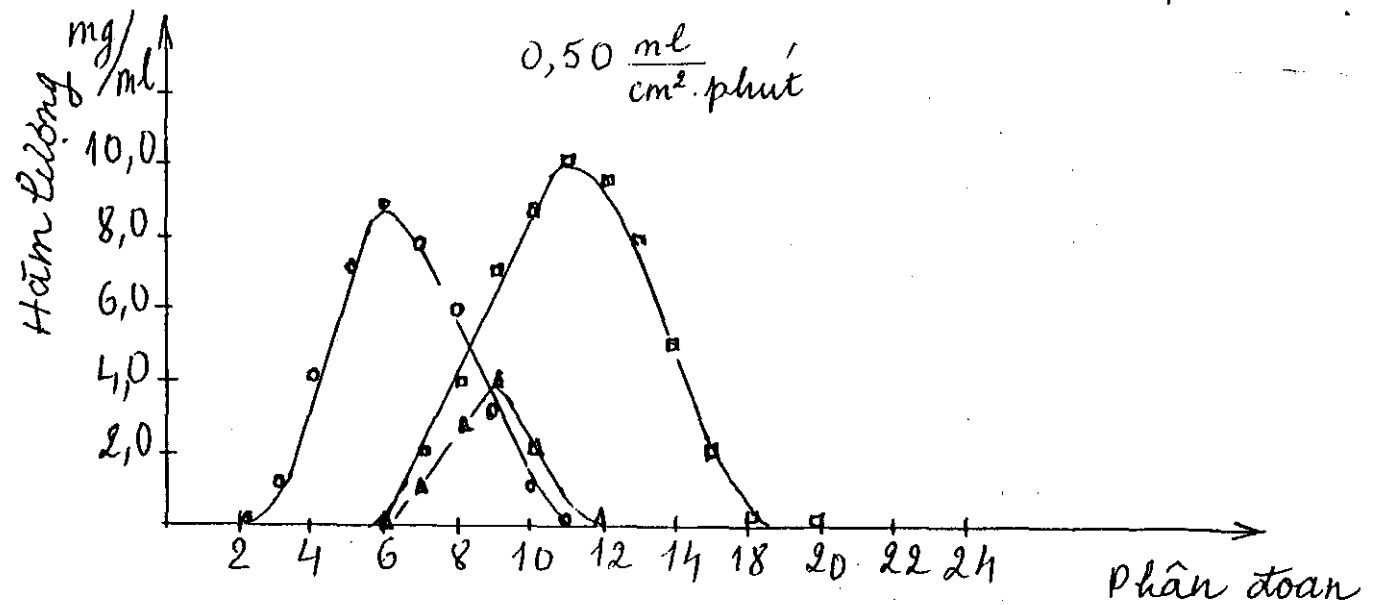
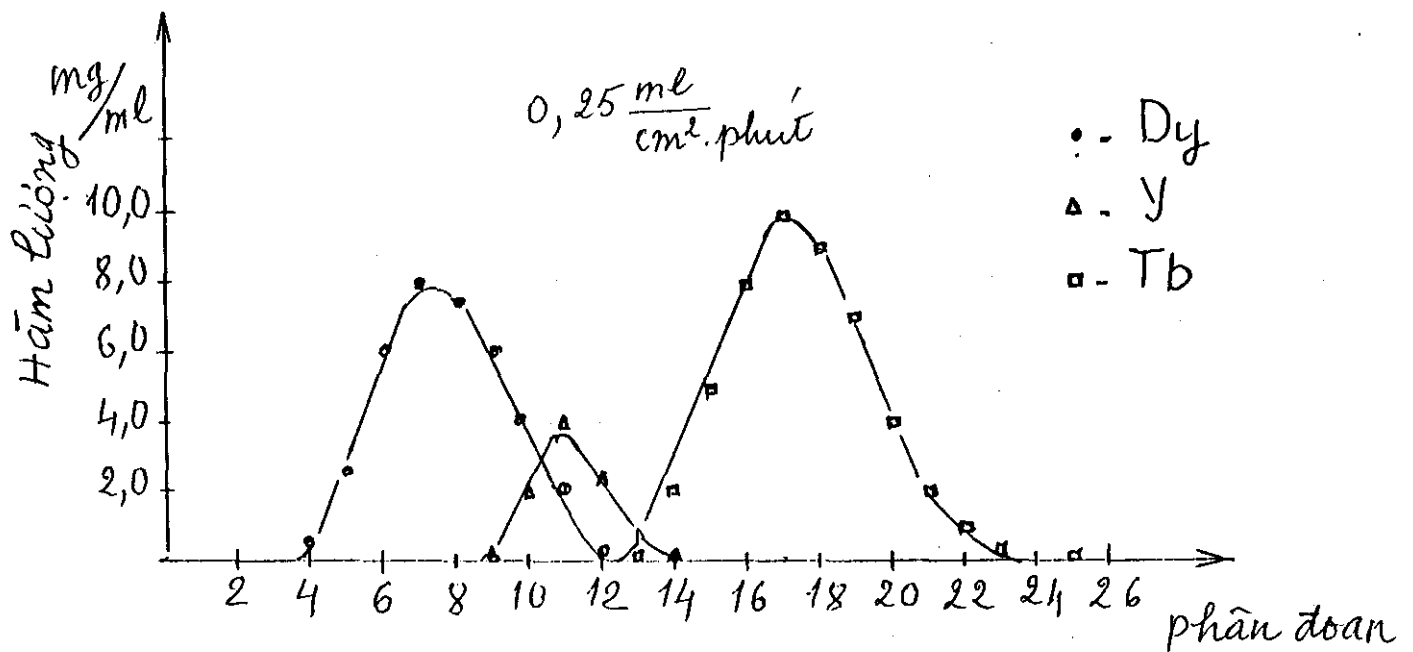
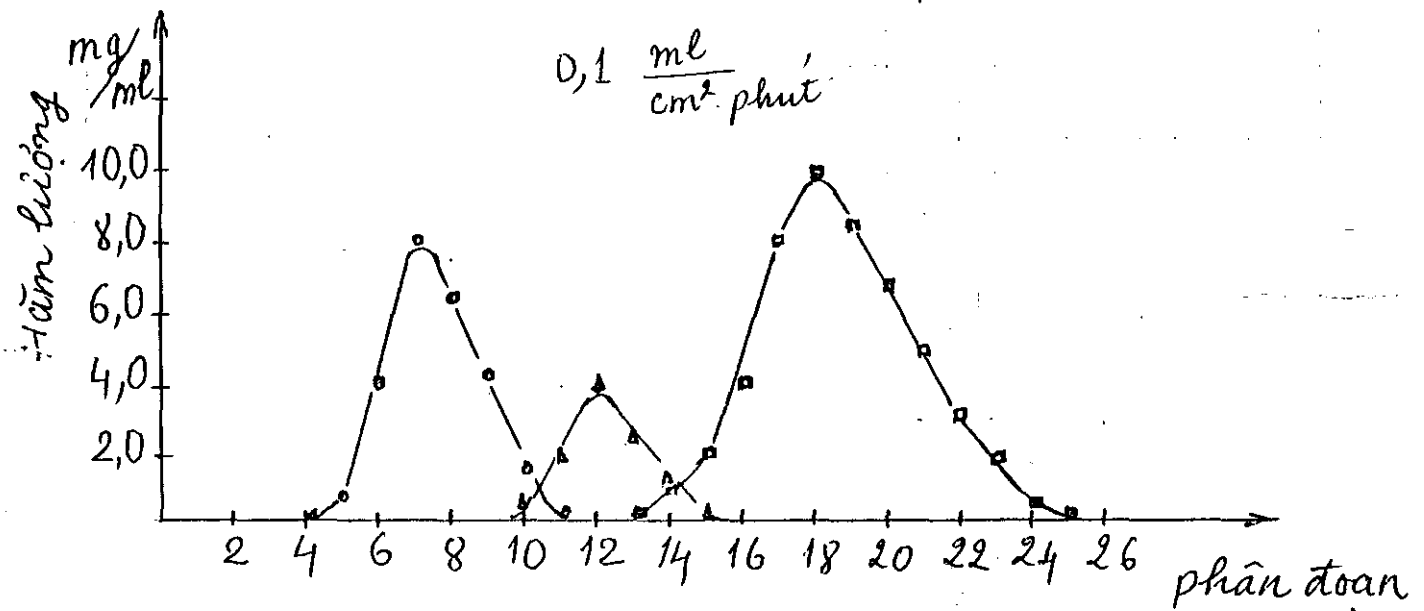
d/ Chất làm chậm :

Chất làm chậm được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+} . Tất cả các điều kiện đều giữ nguyên, chúng tôi lần lượt thay đổi các chất làm chậm với từng chu trình tách. Kết quả được trình bày ở Bảng 1, cho thấy sử dụng Cu^{+2} là chất làm chậm cho kết quả hiệu suất thu hồi sản phẩm cao. Trong trường hợp này phổ của Yttrium chỉ phủ một phần nhỏ phổ của Terbium & Dysprosium. Với các chất làm chậm khác, các phổ rửa giải bị dân ra và kết quả là miền chồng chất lên nhau lớn, hiệu quả tách thấp và sản phẩm Tb, Dy sạch nhận được có hiệu suất thu hồi thấp.

Điều đó cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu được thực hiện ở các phòng thí nghiệm khác nhau trên thế giới. Kết luận chung là :



Hình 3. Đường cong giải hấp phụ với các nồng độ đất hiếm trong dung dịch hấp phụ khác nhau.



Hình 4. Đường cong giải hấp phụ với các tốc độ chảy của dung dịch hấp phụ & giải hấp phụ khác nhau.

Để phân chia phân nhóm đất hiếm nặng chỉ lên sử dụng Cu^{+2} làm chất làm chậm .

Bảng 1. Ảnh hưởng chất làm chậm đến hiệu suất thu hồi sản phẩm Tb, Dy có độ sạch > 99 %.

Chất làm chậm	Hiệu suất thu hồi Tb	Hiệu suất thu hồi Dy
Cu^{+2}	68 %	65 %
Zn^{+2}	54 %	53 %
Co^{+2}	48 %	44 %

đ/ Nghiên cứu tốc độ chảy của dung dịch hấp phụ & giải hấp phụ :

Tốc độ chảy của dung dịch hấp phụ & dung dịch giải hấp phụ có ảnh hưởng đến hiệu quả đến quá trình phân chia đất hiếm . Thường tính tốc độ bằng đơn vị thể tích của dòng chảy (ml) trên diện tích mặt cắt ngang của cột sắc kí trao đổi i-on (cm^2) & một đơn vị thời gian (phút) - đây là đơn vị tốc độ thể tích : $\text{ml} / \text{cm}^2 \cdot \text{phút}$. Hình 4 biểu diễn đường cong giải hấp phụ khi tốc độ của dung dịch giải hấp tương ứng là : (0,1 ; 0,25 ; 0,5) $\text{ml} / \text{cm}^2 \cdot \text{phút}$. Ta nhận thấy ở điều kiện tốc độ nhỏ hơn 0,5 $\text{ml} / \text{cm}^2 \cdot \text{phút}$ thì phổ của Terbium , Dysprosium , Yttrium tách tương đối tốt & tốc độ càng nhỏ thì quá trình phân chia đất hiếm càng tốt . Nhưng phải tiêu tốn nhiều thời gian cho một chu trình tách . Xét về toàn diện như vậy chúng tôi chọn tốc độ tối ưu 0,25 $\text{ml} / \text{cm}^2 \cdot \text{phút}$ là hợp lí .

KẾT LUẬN

Với kết quả thực nghiệm và luận giải ở trên , chúng tôi đã xác định được những điều kiện tối ưu để phân chia hỗn hợp đất hiếm Terbium , Yttrium , Dysprosium nhằm mục đích ứng dụng vào sản xuất thử một lượng nhỏ đơn nguyên tố Tb & Dy có độ sạch lớn hơn 99 % tại phòng thí nghiệm . Các điều kiện tối ưu đó là :

- Chất làm chậm : Cu^{+2}
- Giá trị pH của dung dịch hấp phụ : 3,5
- Giá trị pH của dung dịch giải hấp phụ : 7,5
- Tốc độ chảy của dung dịch hấp phụ , dung dịch giải hấp phụ là : 0,25 $\text{ml} / \text{cm}^2 \cdot \text{phút}$.
- Nồng độ đất hiếm trong dung dịch hấp phụ : 0,05 M

Phòng Vật liệu Vô cơ đã cung cấp nguyên liệu ban đầu Tb, Dy có khối lượng và thành phần như sau:

1. 40 gam nguyên liệu Tb với hàm lượng Tb - 95,2 % và các tạp chất đất hiếm khác Dy, Ho, Y, Er có hàm lượng tương ứng là 1,2 %; 0,5 %; 2,8 %; 0,3 %.

2. 180 gam nguyên liệu Dy với hàm lượng Dy - 96,4 % và các tạp chất đất hiếm khác Ho, Y, Er có hàm lượng tương ứng là 0,4 %; 3,0 %; 0,2 %.

Phòng Vật liệu Tinh khiết sử dụng hệ sắc kí trao đổi ion và với những điều kiện tối ưu xác định ở trên, đã sản xuất thực nghiệm được 30 gam ôxít Terbium và 150 gam ôxít dysprosium có độ sạch lớn hơn 99 %.

Phòng Vật liệu Tinh khiết xin chân thành cảm ơn PGS. TS. Lưu Minh Đại - Chủ nhiệm đề tài và các đồng nghiệp khác đã giúp đỡ chúng tôi có hiệu quả để hoàn thành công trình này.

-----*****-----

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. F.H. Spedding , J.H. Powel . Basic principles involved in the macro separation of adjacent rare earths from each other by means of ion exchange " Adsorption ion exchange and dialysis " V 55 , N 4 2 , p. 101- 111
 2. Martynenco L. I. Rejkojemelnúie elementur ijd. A.N. SSSR M. 1958 str. 112 - 120 .
 3. Đỗ Kim Chung , Phạm thu Nga . Làm giàu và phân tích các nguyên tố đất hiếm nặng ; Tạp chí Hoá học T. 20 , số 1 trang 10 - 14 ; H. 1982 .
 4. C. B. Serebrenikob . Khimia rejkojemelnúie elementob ijd. Tomsko Tom. 1961 , str 202 - 215 .
 5. Noddac . Metodur rajdelenie rejkojemelnúie metallob , ijd. inastranoi literaturu , M. 1961 , str 270 - 278 .
 6. Đỗ Kim Chung , Nguyễn Quang Huấn , Nguyễn Xuân Tín . Quy trình phân chia và làm sạch ôxít Neodymium & ôxít praseodymium , Báo cáo tổng kết chương trình cấp nhà nước 24 C . Hà nội 1992 .
-

MỤC LỤC

Tổng quan	1
Phân thực nghiệm	3
1/ Hệ cột trao đổi ion	3
2/ Nhựa trao đổi ion	3
3/ Nguyên liệu đất hiếm	5
4/ Hoá chất sử dụng	6
5/ Chuẩn bị dung dịch hấp phụ và dung dịch giải hấp phụ	7
Kết quả và luận giải	7
Kết luận	12
Tài liệu tham khảo	14
Mục lục	15

PHẦN HAI

MỘT SỐ ỨNG DỤNG ĐẤT HIẾM

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI NHÁNH CẤP TRUNG TÂM

- 1. HOÀN THIỆN CÔNG NGHỆ VÀ NÂNG CAO CHẤT LƯỢNG BỘ LỌC KHÍ THẢI Ô TÔ, CHẾ TẠO THỬ SERI NHỎ VÀ ĐƯA VÀO THỬ NGHIỆM**

+ Kế hoạch thực hiện năm 1998 - 1999.

- 2. HOÀN THIỆN CÔNG NGHỆ VÀ CHẾ TẠO VẬT LIỆU XÚC TÁC CHỨA ĐẤT HIẾM LÀM SẠCH KHÍ THẢI CỦA LÒ ĐỐT RÁC Y TẾ**

+ Kế hoạch thực hiện năm 2000

Chủ nhiệm: PGS.TS LƯU MINH ĐẠI

Chủ trì đề tài nhánh: TS LÊ VĂN HUÂN

Hà Nội -12.2000

I. NHỮNG VẤN ĐỀ CHUNG

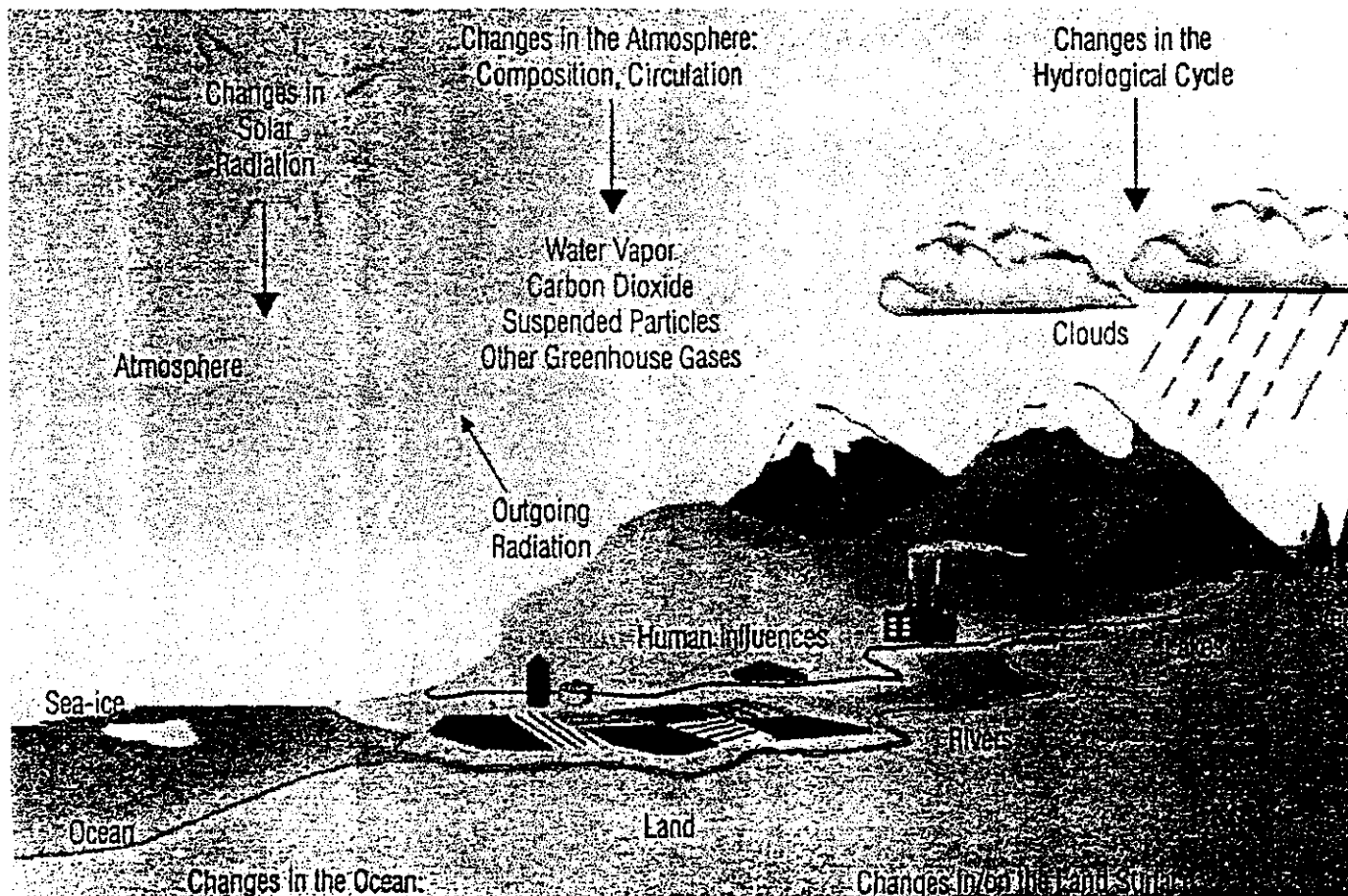
Ngày nay con người đã nhận thức được rằng sự thay đổi khí hậu toàn cầu là do các hoạt động kinh tế của chính mình gây ra, ví dụ như: hoạt động để tạo ra năng lượng nói chung như nhiệt và điện, hoạt động của các phương tiện giao thông thải ra CO, NO_x và HC (hidrocacbon cháy không hết), các hoạt động nông nghiệp như ủ phân hoặc sự phân huỷ của chất thải nông nghiệp phát sinh ra lượng CH₄ đáng kể và thoát ra từ các quá trình khai thác than đá và dầu mỏ...và các loại khí khác. Tất cả các loại khí trên được phát tán vào khí quyển, tạo thành khí nhà kính làm trái đất nóng lên và thay đổi khí hậu toàn cầu (xem hình 1).

Từ hình 1 thấy rằng, ô nhiễm không khí không những làm thay đổi khí hậu toàn cầu mà còn làm ô nhiễm cả đất và nước.

Ngoài ra các loại khí trên là khí độc hại ảnh hưởng trực tiếp đến sức khoẻ con người một cách đáng kể. Để giảm thiểu các loại khí đó hiện nay người ta dùng phương pháp xử lý bằng xúc tác khí thải. Khí thải được xử lý bằng xúc tác sẽ cho khí sạch đó là CO₂ và hơi nước, không ảnh hưởng đến sức khoẻ con người và ít gây ra hiệu ứng nhà kính.

Ở các nước phát triển, trên 70% nguồn gây ô nhiễm không khí chủ yếu là khí thải ô tô, gồm 3 thành phần chủ yếu, đó là : CO, NO_x, HC (nhiên liệu dư và khói) /1/. Thiết lập thiết bị làm sạch có xúc tác và hoàn thiện chúng là phương pháp có hiệu quả làm giảm sức ô nhiễm /2/, do đó nhu cầu autocatalyst xúc tác khí thải ô tô ngày một tăng /3,4/. Có rất nhiều Patent nói về công nghệ chế tạo autocatalyst /5/, mà phần lớn cho thấy rằng autocatalyst chứa đất hiếm có nhiều tính chất mong muốn như: bền hoá, không bị ảnh hưởng của chì (Pb) trong xăng), bền nhiệt, độ hoạt tính bề mặt cao và đặc biệt giá thành hạ so với xúc tác chứa kim loại quý hiếm. Do những ưu điểm trên mà autocatalyst chứa đất hiếm ngày một được quan tâm nghiên cứu hoàn thiện /6,11/.

Cần phải nhấn mạnh rằng, autocatalyst chứa đất hiếm có công thức hoá học LnMO₃, kết tinh ở dạng Perovskite, hoặc thành phần kiểu K₂NjF₄ kết tinh ở dạng Spinel, trong đó Ln - đất hiếm, M - kim loại chuyển tiếp, hoặc dung dịch rắn trên cơ sở của chúng, ví dụ Ln_{1-x}K_xM_{1-y}M'_yO₃, trong đó M - kim loại kiềm thổ hoặc một kim loại chuyển tiếp khác /6/. Ngoài ra



Schematic view of components of the global climate system, some of their processes and interactions, and some aspects that can cause climate change

Hình 1. Hình ảnh về thành phần của hệ thống khí hậu toàn cầu và sự tương tác giữa chúng làm biến đổi khí hậu

hợp chất này còn có tính dẫn điện tốt nên còn được dùng vào các lĩnh vực khác như chế tạo sensor hoặc làm điện cực và nhiều công dụng khác /7,8/.

Ở nước ta có trữ lượng và chủng loại đất hiếm dồi dào, ngoài ra đội ngũ cán bộ nghiên cứu công nghệ đã đạt được trình độ cao và đa dạng /7/ nên nghiên cứu chế tạo autocatalyst có ý nghĩa kinh tế - xã hội rất lớn. Ngoài ra theo Trung tâm thông tin đất hiếm Mỹ còn cho biết tỷ trọng thương mại của oxide đất hiếm chiếm 44% trong việc chế tạo xúc tác khí thải ô tô trong năm 1996 /9/. Do đó, ta thấy rằng hướng phát triển chế tạo autocatalyst chứa đất hiếm là đúng đắn và cần thiết. Ngoài ra do đặc trưng kỹ thuật của loại xúc tác này là bền hóa, bền nhiệt cao do đó có thể ứng dụng tốt trong việc giảm thiểu ô nhiễm khí thải của quá trình đốt hữu cơ, như xử lý khí thải lò thiêu rác y tế và rác sinh hoạt nói chung.

Từ thập kỷ 70 trở lại đây nhìn chung kinh tế thế giới tăng cao, đồng thời xuất hiện nhiều khu đô thị mới tập trung mật độ dân cao, cùng các thành phố lớn không ngừng được mở rộng kèm theo xuất hiện nhiều chất thải rắn cần được xử lý, đặc biệt là chất thải bệnh viện (y tế). Xử lý chất thải y tế chủ yếu là thiêu đốt. Quá trình thiêu đốt phải tiến hành ở nhiệt độ cao trên 1000°C là hết sức tốn kém để tránh sự lãng phí dioxin, ngoài ra như ở Nhật Bản để xử lý rác sinh hoạt ngoài công nghệ chôn lấp thì công nghệ thiêu huỷ rác cũng được áp dụng rộng rãi, ví dụ, chỉ riêng ở thành phố OSACA đã có tới 10 nhà máy đốt rác, tỉ trọng rác được thiêu huỷ chiếm 79,1%. Những nước phát triển người đông như ở nước ta, và cụ thể là ở các tỉnh đồng bằng Bắc Bộ và các thành phố lớn như Hà Nội, thành phố Hồ Chí Minh, Hải Phòng, Đà Nẵng... tương lai không xa cũng sẽ áp dụng công nghệ thiêu đốt, nhất là các thành phần rác khó phân huỷ (túi nilon). Trong các trường hợp đốt rác, không tránh khỏi phát thải vào không khí các loại dioxin và các khí độc hại như CO , NO_x . Để xử lý các loại khí này, biến chúng thành khí không độc hại như CO_2 , N_2 và hơi nước, chỉ có thể dùng phương pháp xúc tác là hữu hiệu nhất. Ví dụ, phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính dùng nhiều trong xử lý khí và mùi cũng rất hiệu quả, nhưng chỉ là tức thời vì vật liệu chóng no, sau đó vấn đề giải hấp phụ một lần nữa lại giải phóng ngược các khí độc hại đó ra một lần nữa, do đó xử lý khí bằng xúc tác là triệt để nhất. Mặt khác, xử lý bằng xúc tác cho phép giảm nhiệt độ đốt rác đáng kể, tiết kiệm được năng lượng và giảm giá thành thiết bị vì không cần dùng các vật liệu chịu lửa cao cấp.

Những nghiên cứu công nghệ chế tạo và tính chất chất của xúc tác khí thải chứa đất hiếm của chúng tôi /6,8/ chưa cho phép đưa kết quả này vào ứng dụng cụ thể hoặc sản xuất đại trà, muốn thực hiện được mục tiêu này cần có những nghiên cứu tiếp theo về việc nâng cao chất lượng và thử nghiệm đòi hỏi phải tốn nhiều thời gian và công sức để khẳng định tuổi thọ và tính ổn định về tính chất của sản phẩm xúc tác và bộ lọc khí thải theo thời gian. Xuất phát từ mục đích đó, đề tài nghiên cứu này sẽ trả lời cho câu hỏi liệu đưa xúc tác chứa đất hiếm với công nghệ trong phòng thí nghiệm có thể phát triển để sản xuất thành thương phẩm được không ?. Do đó đề tài kéo dài trong 3 năm để thực hiện những mục tiêu chính yếu nhất về khả năng ứng dụng của loại sản phẩm này trong cuộc sống.

II. TIÊU CHUẨN PHÁT THẢI KHÍ THẢI Ô TÔ CỦA MỘT SỐ QUỐC GIA VÀ KHU VỰC TRÊN THẾ GIỚI.

Như đã nói ở trên ô nhiễm khí quyển phần lớn do khí thải ô tô gây ra ở các nước phát triển là 70% trên tổng số các ngành công nghiệp khác cộng lại kể cả ngành năng lượng. Do đó hạn chế phát thải khí độc hại do ô tô gây ra là bài toán không những được các nước phát triển mà ngay cả các nước đang phát triển cũng đặc biệt quan tâm. Ở Việt Nam ta trong tiến trình hội nhập khu vực và quốc tế rồi cũng sẽ xảy ra hiện tượng phát thải quá tải của các phương tiện tham gia giao thông của các phương tiện tham gia giao thông của động cơ đốt trong nếu không có giải pháp ngay từ đầu. Đúc rút được những bài học kinh nghiệm của các nước đi trước là điều đáng quan tâm.

Sau đây chúng tôi liệt kê quy định về tiêu chuẩn phát thải khí thải ô tô của một số nước và khu vực /12/.

Bảng 1. Tiêu chuẩn phát thải ở Mỹ (g/km)

Năm	CO	HC	NO _x
1960	84.0	10.6	4.1
1970 - 1974	39.0	4.1	4.1
1975 - 1980	7.0	1.5	3.1
1981	3.4	0.4	1.0
1984	0.25	0.25	0.62

Thấy rằng tốc độ giảm thiểu khí thải độc hại ở Mỹ khá cao, sự giảm đối với CO hàng trăm lần còn đối với HC (nhiên liệu dư) và NO_x là hàng

chục lần trong vòng hơn hai thập niên. Ở Tây Âu (EU), năm 1985 các Bộ trưởng môi trường nhóm họp và đề ra tiêu chuẩn phát thải cho khu vực này (bảng 2).

Bảng 2: Tiêu chuẩn phát thải ở EU, Nhật và Thụy điển

Nước	Năm	CO	HC	NO _x
EU	1985	10 - 35	2.6 - 8.2	1 - 1.4
Nhật	1975	2.1	0.75	1.9
Thụy điển	1983	24.2	2.1	1.9
Thụy điển	1989	0.25	0.25	0.62

Thấy rằng ở Châu Âu, Thụy điển là nước tiên phong và đạt tiêu chuẩn phát thải của Mỹ. Còn ở các nước đang phát triển, ví dụ như Trung Quốc, có những tiêu chuẩn riêng (xem bảng 3).

Bảng 3: Tiêu chuẩn phát thải ở Trung quốc (1988)

Dạng ô tô	CO	HC
Ô tô mới	5	2500
Ô tô dạng dùng	6	3000
Ô tô nhập khẩu	4.5	1000

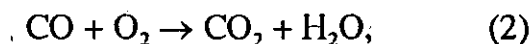
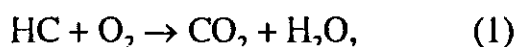
Tuy thế ở Trung quốc tình hình đã đổi khác, gần đây theo tin của đài truyền hình Trung ương Việt Nam (phát hành vào cuối tháng 4, đầu tháng 5 - 1998) và theo Báo "Tin tức buổi chiều" ngày 14/4/1998 cho biết tại Bắc Kinh tất cả các xe nhả nhiều khói không được lưu hành và các xe đều phải lắp xúc tác khí thải.

Ở Việt Nam ta cùng với chiến lược nội địa hoá dần các linh kiện và chi tiết của công nghiệp ô tô việc nghiên cứu chế tạo autocatalyst trong nước sẽ hứa hẹn ứng dụng rộng rãi.

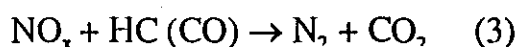
III. VÀI NÉT VỀ XÚC TÁC BA CHỨC NĂNG - AUTOCATALYST VÀ CƠ CHẾ LÀM VIỆC.

Trong phần này chúng tôi muốn đưa ra khái niệm (định nghĩa) trên cơ sở tổng hợp tài liệu nước ngoài để viết hoá và thống nhất danh từ về loại xúc tác này bằng tiếng Việt.

Nếu nói về xúc tác không thời thì có nghĩa là xúc tác ấy chỉ đóng vai trò xúc tiến cho một quá trình duy nhất nào đấy ví dụ như quá trình tổng hợp amoniac /13/ để làm phân bón và chế tạo axide Nitric v.v... Đối với việc làm giảm thiểu khí độc hại ở ống xả ô tô (xe máy) thì xúc tác bắt buộc đồng thời phải xúc tiến ba quá trình đó là : ôxy hoá nhiên liệu dư HC và CO bằng các phản ứng:

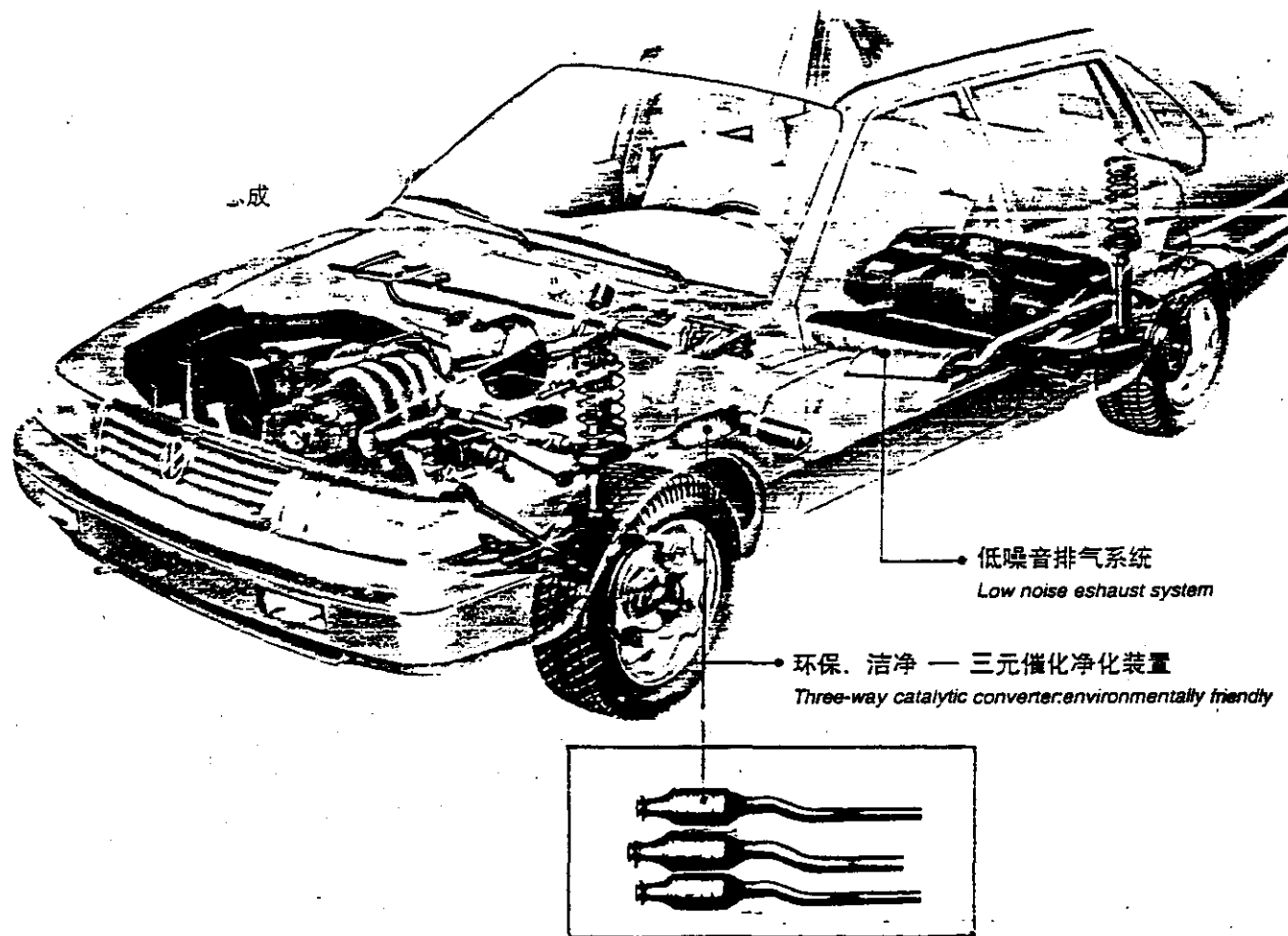


Và khử NO_x , bằng phản ứng:

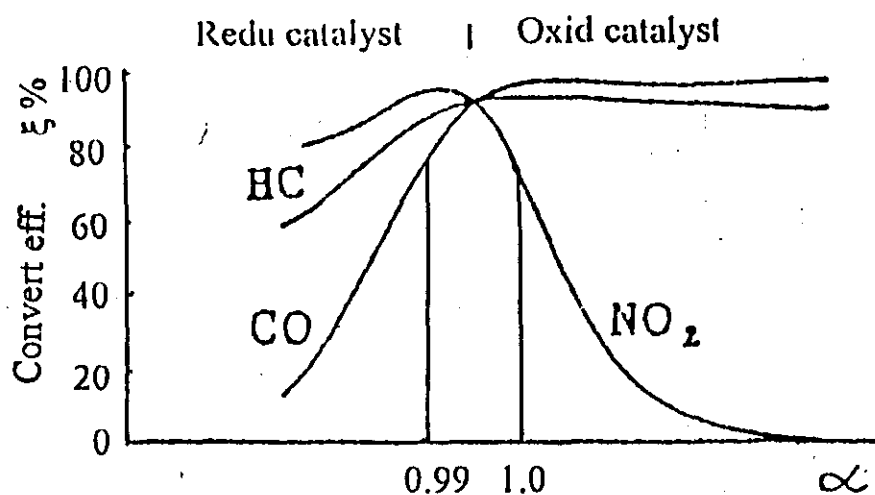


Ba phản ứng (1), (2), (3) là ba phản ứng đặc trưng cho quá trình làm giảm thiểu khí độc hại ở ống xả ô tô, nhờ có xúc tác đặt trong đó nên người ta gọi là xúc tác ba chức năng và lại đặc trưng cho ô tô nên gọi là autocatalyst, hoặc là xúc tác khí thải ô tô. Tuy thế ba phản ứng trên là ba phản ứng rút gọn. Trong thực tế cơ chế làm việc của các phản ứng (1), (2), và (3) trên bề mặt autocatalyst rất phức tạp /11 - 15/. Chỉ biết rằng đối với bất kỳ một xúc tác ba chức năng nào cũng đều làm việc ở hai vùng ôxy hoá và vùng khử phụ thuộc và hệ số nạp α (hệ số dư lượng không khí) trong hỗn hợp nổ. Hệ số tối ưu cho cả ôxy hoá và khử là $0,99 < \alpha < 1$ (xem H.2) [1], [2]. Các xe mới xuất xưởng hiện nay có hệ thống điều khiển tự động gas và khí, luôn luôn điều khiển hệ số nạp α làm việc ở vị trí như trên.

Bộ lọc khí thải ô tô bằng xúc tác hiện nay được xem như là một bộ phận không thể thiếu được của một chiếc xe hiện đại. Việc bố trí lắp ráp bộ phận này được lắp dưới gầm xe, phần sau ngay động cơ để lợi dụng nhiệt toả của máy làm tăng hiệu suất lọc tức là hiệu suất chuyển đổi của phản ứng cháy (xem H.2).



Hình 2. Vị trí lắp đặt bộ lọc khí thải bằng xúc tác ở ô tô.



Hình 3. Sơ đồ làm việc của xúc tác ba chức năng

Trên sơ đồ hình 3, thấy rằng autocatalyst là xúc tác oxy hoá khử. Vai trò của vật liệu xúc tác như là "kho" dự trữ oxy để điều hoà tỷ lệ giữa nhiên liệu và không khí với $\alpha = 1$ là 14,6 theo trọng lượng. Nó thực hiện một chu trình nhảy cảm là nhả oxy khi phản ứng thiếu oxy (quá trình khử thừa nhiên liệu) và thu oxy khi phản ứng thừa oxy (quá trình oxy hoá thiếu nhiên liệu). Và do đó các hợp chất chứa đất hiếm kết hợp với các kim loại chuyển tiếp có tính chất thăng giáng hoá trị như Mn, Cu, Co,... kết tinh ở dạng perovskite là rất thích hợp để chế tạo autocatalyst. Những chất có tính chất xúc tác oxy hoá - khử trong phản ứng cháy nhiên liệu mới đây /5, 21, 22/ đã đặt vị trí CeO₂ vào vị trí cạnh tranh của loại vật liệu xúc tác này, vì khả năng biến đổi hoá trị Ce⁴⁺ và Ce³⁺ là thuận nghịch trong môi trường của hỗn hợp nhiên liệu - oxy. Do đó khả năng cho và nhận oxy xảy ra một cách đồng bộ với chu trình phản ứng cháy nhiên liệu của động cơ đốt trong. Tuy thế sử dụng CeO₂ để chế tạo xúc tác gặp khó khăn, vì tạo chúng ở dạng đặc compact - monolith là khó khăn hơn các hợp chất khác.

IV. XỬ LÝ KHÍ THẢI CÁC NGUỒN ĐỐT RÁC Y TẾ

Rác được đốt nhiều khi gây ra nguy hiểm vì trong đó có thể phát thải một lượng điôxin từ các bao bì, túi gói làm bằng nhựa tổng hợp, plastic. Phần lớn cấu trúc của Dioxins là hai mạch vòng dạng Benzen chứa Clorine đối xứng qua liên kết của hai nguyên tử oxy và một oxy (Furan) có thể phân giải được thành CO_2 và HCl làm triệt tiêu độc tố của Điôxin và Furan. Có nhiều phương pháp để giảm thiểu mức độ phát thải dioxins trong đó cho thấy phương pháp xử lý khí thải bằng xúc tác là hiệu quả nhất. Theo thông báo mới nhất, dùng xúc tác của các kim loại quý hiếm để xử lý khí thải có thể giảm thiểu được 99% dioxins (Tập chí: New Technology of Japan, 10/1997). Trên hình 4 cho thấy cấu trúc và nguyên lý giảm thiểu dioxins của các tác giả Nhật Bản. Từ ấy rằng buồng xử lý có xúc tác là hữu hiệu nhất, dễ thực thi và triệt để nhất. Sau đây là các nguyên lý đốt rác.

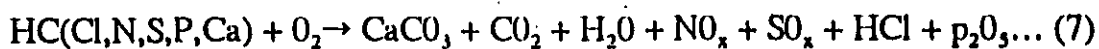
NGUYÊN LÝ ĐỐT RÁC.

Việc thiêu rác phải bảo đảm các nguyên tắc là không gây ra mùi, không gây khói và các khí ô nhiễm như (NO_x , CO , NH_3 , v.v...) ra vùng phụ cận.

Vậy nguyên nhân nào đã gây ra mùi, khói và khí ô nhiễm trong quá trình đốt? Nhìn chung rác các chất hữu cơ - plastic (polymer) được cấu tạo từ mạch của Cacbuahydro (HC) trong quá trình cháy hoàn toàn (phản ứng với oxy) sẽ tạo ra chủ yếu là khí sạch, khí không gây tác hại cho sức khỏe

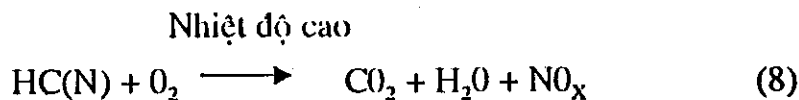
con người là CO_2 , hơi nước (H_2O) và N_2 , ngoài ra còn có cả HCl , SO_3 v.v... nhưng không đáng kể.

Phản ứng cháy cơ bản được biểu diễn theo phương trình sau :

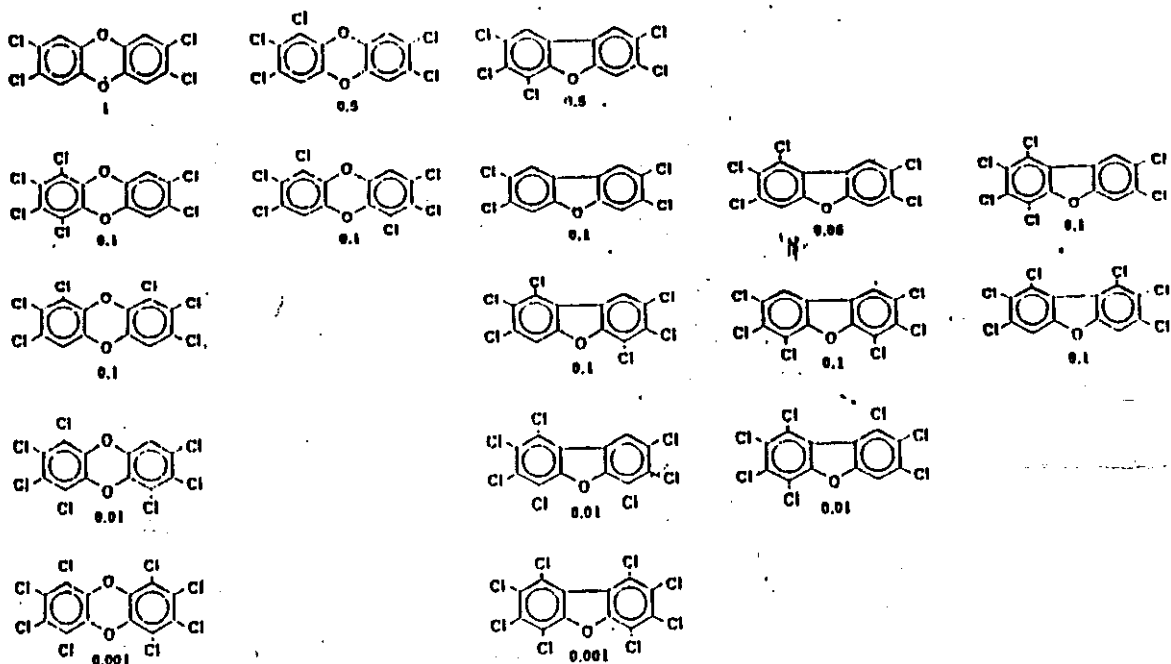


có thể thải ra lượng dioxins nhỏ.

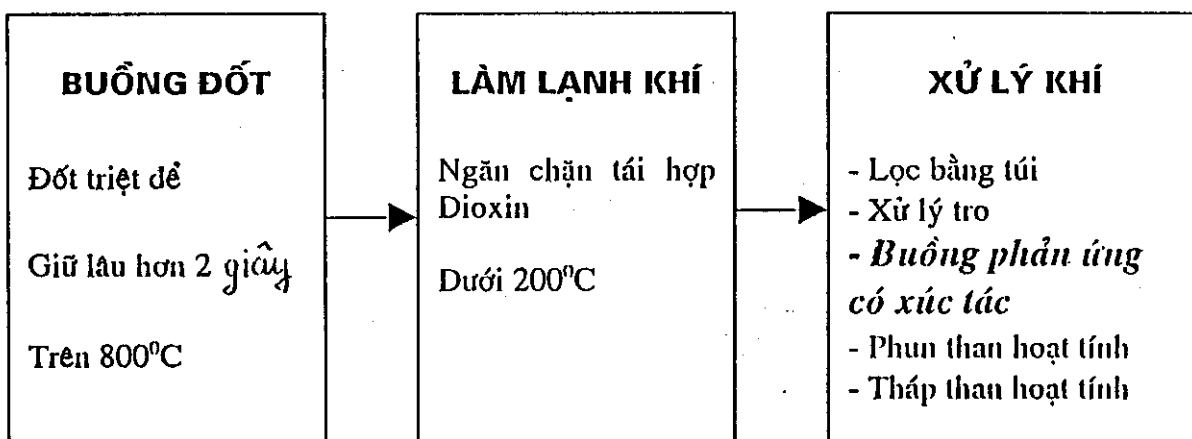
Sản phẩm của phản ứng (7) quả là phức tạp, tuy thế thành phần SO_x , HCl , P_2O_5 là không đáng kể. Do vậy phản ứng cháy hoàn toàn nên có thể giản ước như sau :



CẤU TRÚC HOÁ HỌC CỦA PHẦN LỚN DXN (DIOXIN)

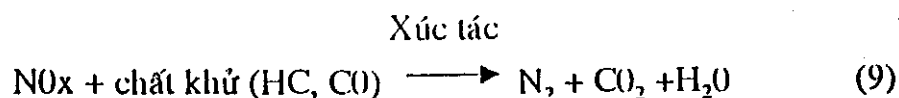


Giảm thiểu Dioxin



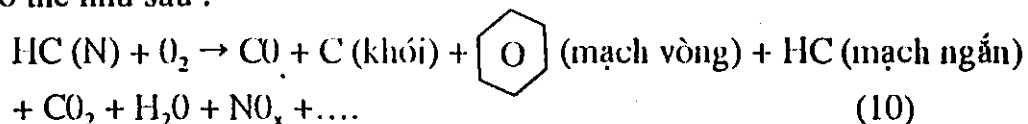
Hình 4. Cấu trúc và phương pháp giảm thiểu Dioxin

Trong phản ứng (8) thành phần độc hại là NO_x , do đó phải tìm cách hạn chế NO_x hoặc biến chúng thành Nitơ tự do :



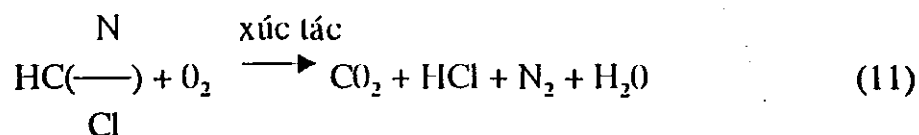
Một lần nữa ta có thành phần sản phẩm cháy lại là các khí “sạch”.

Tuy thế phản ứng cơ bản (9) trong điều kiện thực tế không bao giờ thực hiện được vì sự truyền nhiệt hay phân bố nhiệt và oxy trong một khối lượng lớn rác là không đồng đều, có nơi rất thấp và do vậy nên sản phẩm của phản ứng có thể như sau :



Phản ứng (10) là phản ứng đặc trưng cho một quá trình đốt rác thông thường và gây ra nhiều khí thải ô nhiễm.

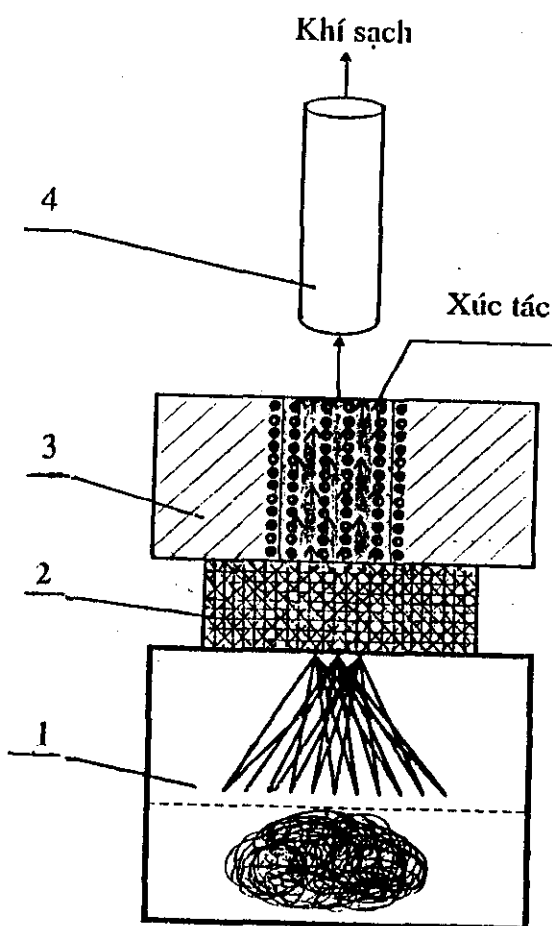
Theo công nghệ Nhật Bản để giảm bớt khí thải ô nhiễm mà không cần đốt ở nhiệt độ rất cao ($\geq 1200^\circ\text{C}$) người ta sử dụng xúc tác và phản ứng có thể biểu diễn bằng phương trình sau :



Rõ ràng phản ứng (11) là phản ứng hoàn thiện nhất trong quá trình đốt rác và rác bệnh phẩm, để tiêu được rác mà không gây ô nhiễm môi trường do khí thải của phản ứng. Trong trường hợp này có thể nói khí thải đã được xử lý, lượng HCl ở đây không đáng kể.

Xúc tác bền nhiệt chứa kim loại quý hiếm ngày nay được dùng rộng rãi để xử lý khí thải của các quá trình cháy hữu cơ (như xăng, dầu, gas, khí than v.v...) đặc biệt là khí thải ô tô. Lượng khí ô nhiễm do ô tô gây ra chiếm tỷ trọng xấp xỉ 70% lượng khí thải độc hại của tất cả các ngành công nghiệp cộng lại. Qua đó thấy rằng, xúc tác ngày nay đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong việc giảm thiểu lượng khí gây ô nhiễm môi trường. Có rất nhiều phương chế tạo xúc tác bền nhiệt, nhưng rẻ tiền và phù hợp ở Việt Nam hơn cả, là xúc tác dựa trên nền đất hiếm. Nhiều Patent của Mỹ công bố về loại xúc tác này, và đã được các hãng nổi tiếng như Ford Motors, General Motors, Mitsubishi, Mazda v.v... sử dụng, ở nước ta trữ lượng đất hiếm và công nghệ chế tạo, làm sạch đất hiếm như Lantan, Cerium, Yttrium v.v... và kim loại hiếm như Cu, Mn, Cr, Ni v. v... sử dụng, đều đạt trình độ cao cho phép chủ động chế tạo xúc tác bền nhiệt thuận lợi. Do vậy, việc xử lý khí thải trên quy mô rộng là hiện thực và mở ra hướng chủ động trong lĩnh vực này.

Công nghệ xử lý khí thải nói chung là Công nghệ "cuối nguồn"- Technology of the end of the pipe theo định nghĩa của cơ quan môi trường thế giới UNEP, do vậy việc bố trí hệ thống buồng phản ứng có xúc tác một cách phù hợp là rất có ý nghĩa trong việc nâng cao hiệu quả xử lý khí thải của thiết bị này. Trên hình 5 là sơ đồ bố trí sắp xếp buồng xử lý khí thải có xúc tác nằm sau đuôi lò sau hệ thống lọc bụi.



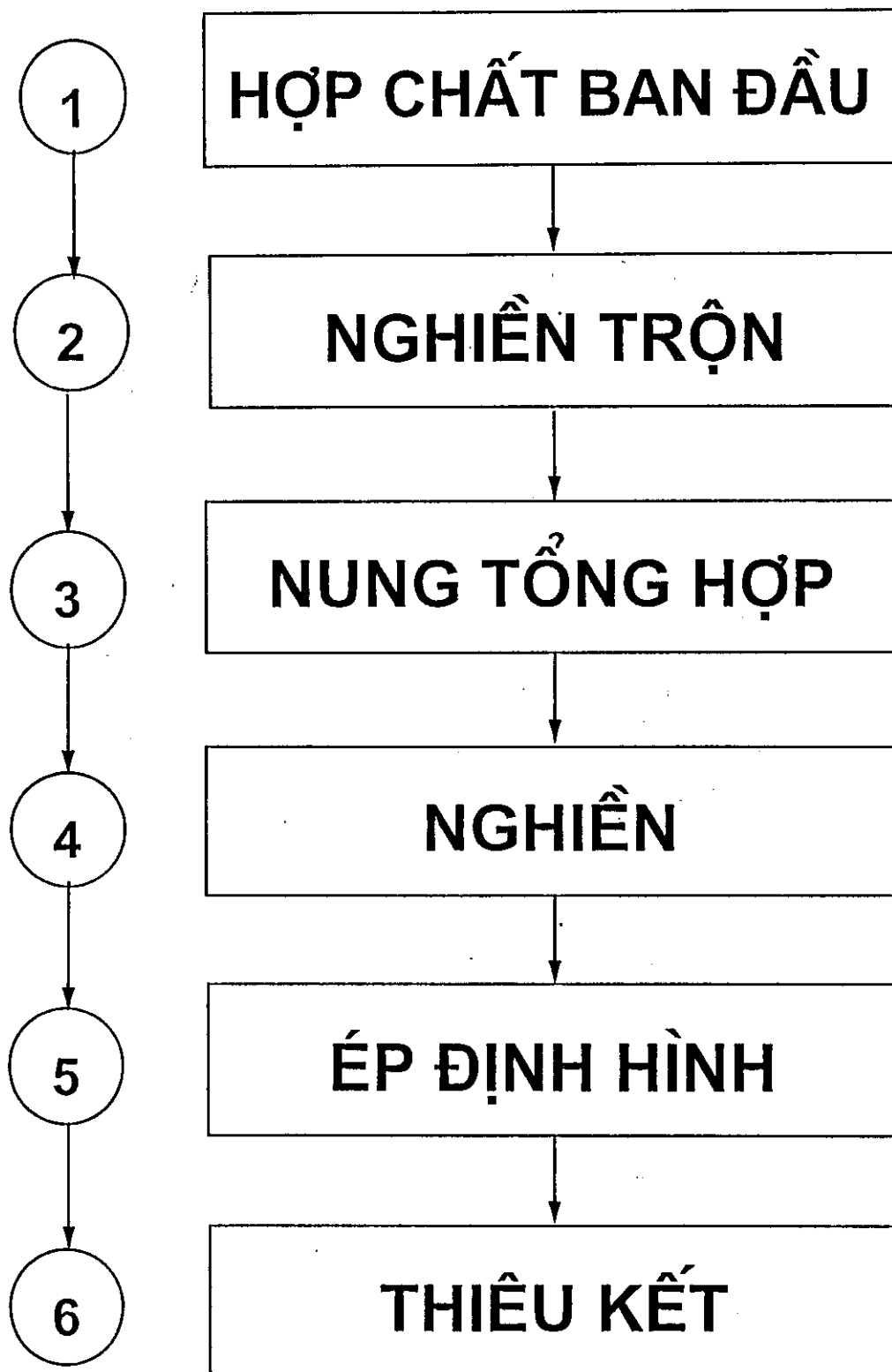
Hình 5. Mô hình lò đốt rác (theo đề xuất)

- | | |
|------------------|----------------------------------|
| 1 - Lò đốt 2 cấp | 3 - Bộ xử lý khí thải có xúc tác |
| 2 - Lọc bụi | 4 - Ống khói |

V. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO XÚC TÁC KHÍ THẢI.

Quy trình công nghệ chế tạo xúc tác khí thải chúng tôi áp dụng trong đề tài này là công nghệ gốm. Vật liệu xúc tác vừa đóng vai trò của chất mang, vừa là cả vai trò hoạt tính bề mặt. Điều này cho phép nâng cao tuổi thọ của xúc tác có thể nói là mãi mãi, nếu không có hiện tượng quá nhiệt làm cho xúc tác bị nóng chảy, hoặc bị bay hơi trong quá trình hoạt động. Thực tế hai khả năng xấu nhất vừa kể trên được khống chế, vì trong buồng xúc tác bằng các giải pháp kỹ thuật thông thường ta có thể giữ không cho nhiệt độ vượt quá khả năng cho phép và luôn duy trì ở nhiệt độ làm việc khả dĩ nhất. Quy trình công nghệ chế tạo được thông qua 6 bước cơ bản. Riêng bước thứ 2 nghiền trộn hợp chất ban đầu, chúng tôi sử dụng công nghệ Sol - gel được tiến hành trong các bể tạo gel - huyền phù, để vật liệu tổng hợp ở nhiệt độ thấp và bảo đảm tính đồng nhất và độ mịn của hạt làm tăng hoạt tính của xúc tác. Như vậy với công nghệ tổng hợp Sol - gel và xúc tác không chứa chất mang, bảo đảm cho tuổi thọ làm việc của xúc tác lâu dài và hoạt tính của xúc tác cao vì kích thước hạt bé làm tăng diện tích bề mặt của xúc tác.

Áp dụng quy trình công nghệ này là khâu quan trọng bậc nhất trong nội dung đăng ký đề tài là hoàn thiện công nghệ và nâng cao chất lượng xúc tác, gián tiếp nâng cao chất lượng của thiết bị lọc khí thải mà chủ yếu là khả năng nâng cao tuổi thọ của xúc tác khí thải. Sử dụng công nghệ tổng hợp xúc tác bằng công nghệ Sol - gel đồng thời là nâng cao chất lượng của xúc tác, nhờ có công nghệ này việc chế tạo vật liệu được đồng đều và có cỡ hạt kích thước bé hơn phương pháp tổng hợp trực tiếp và cũng có thể tổng hợp được mẻ lớn, áp dụng cho sản xuất đại trà sau này.



Hình 6: Sơ đồ quy trình công nghệ chế tạo xúc tác khí thải

VI. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO XÚC TÁC KHÍ THẢI ĐA THÀNH PHẦN CHỨA ĐỒNG THỜI LA VÀ CE

1. Mục đích, ý nghĩa.

Mục đích và ý nghĩa của nghiên cứu chế tạo xúc tác khí thải đa thành phần chứa đồng thời La và Ce không nằm ngoài mục tiêu của đề tài là nâng cao chất lượng xúc tác. Mặt khác nhờ sử dụng các nguyên tố đất hiếm rẻ tiền và có trữ lượng lớn như Cerium và Lantanum là một lợi thế lớn về giá cả và chủ động trong nguyên vật liệu. Trong một số lớn các patent đã đăng ký tại Mỹ và châu Âu về xúc tác khí thải ba chức năng có cấu trúc phức tạp, như đã nêu ở phần mở đầu trong báo cáo này, thì cấu trúc Perovskite là có số lượng Patent đăng ký nhiều nhất. Các hợp chất LnMO_3 (trong đó Ln - nguyên tố đất hiếm, M - kim loại chuyển tiếp) hoặc các dung dịch rắn của chúng như $\text{Ln}_{1-x}\text{K}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_3$, kết tinh ở dạng Perovskite là một cấu trúc lập phương đơn giản và đã được nghiên cứu rất kỹ ở nhiều góc độ khác nhau. Do đó việc nhận biết và đồng nhất hoá cấu trúc tương đối dễ dàng, giúp cho các nhà khoa học và các nhà chế tạo không gặp khó khăn trong việc đánh giá quy trình chế tạo. Việc chọn lựa các kim loại chuyển tiếp M, M' hoặc kim loại kiềm thổ K cũng đóng vai trò không nhỏ trong thành công của đề tài. Những kim loại chuyển tiếp hay sử dụng trong lĩnh vực xúc tác là Ti, Co, Cr, Mn, Cu, Fe, Ni, Mo v.v... tuy thế Co, Cr, Ni, Mo là những kim loại đất hiếm khó kiếm.

Trong công trình này chúng tôi chọn Mn, Cu, La và Ce là các kim loại để làm đối tượng nghiên cứu chế tạo vì các hợp chất chứa Mn, Cu (là thành phần kim loại chuyển tiếp) và các hợp chất chứa La và Ce (thành phần của nguyên tố đất hiếm) rẻ tiền, dễ kiếm. Theo số liệu của các Patent đã đăng ký thì các chỉ số xúc tác ô xy hoá khử các quá trình cháy nhiên liệu là rất tốt, hiệu suất chuyển hoá CO, HC (nhiên liệu dư) và NO_x là rất cao, đáp ứng được các chỉ tiêu môi trường của Mỹ và các nước Tây Âu cũng như của Nhật Bản.

Trong công trình này với mục đích hoàn thiện và nâng cao chất lượng sản phẩm và giảm giá thành xúc tác, chúng tôi tiến hành nghiên cứu tính tương tác giữa CeO_2 - CE $\text{LaMn}_{0.5}$ - $\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ - LCM là hai loại xúc tác khả dĩ đã đăng ký Patent và được chúng tôi nghiên cứu riêng rẽ khá kỹ lưỡng [5 - 9, 15, 18, 21, 22]. Đối với CeO_2 - rẻ tiền nhưng khó chế tạo ở dạng compact, còn LCM đắt hơn, phức tạp hơn nhưng lại dễ chế tạo ở dạng Compact để tạo ra các monolith, thuận lợi cho việc ứng dụng trong các thiết bị xử lý khí thải, như bộ lọc khí thải ô tô, xe máy và xử lý khí thải lò đốt rác y tế.

2. Phương pháp nghiên cứu chế tạo.

Phương pháp tạo mẫu bằng công nghệ Sol-gel, các mẫu được cân theo hợp thức. Đồng nhất hoá mẫu sử dụng phương pháp nhiễu xạ Ronghen trên máy SIEMENS - D5000 của CHLB Đức với bức xạ là CuK_α . Hằng số mạng được tính toán bằng phương pháp Nelson - Riley [19] ngoại suy theo công thức :

$$a = f \left\{ 1/2 \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \right\}, \text{ trong đó } \theta - \text{ là góc nhiễu xạ. Các quy trình}$$

nung và thiêu kết dựa trên kết quả nghiên cứu DTA, ghi trên máy phân tích nhiệt của hãng Shimadzu - Nhật Bản. Việc nghiên cứu chế tạo hỗn hợp xúc tác CE - LCM tiến hành theo hai phương pháp : - phương pháp tạo mẫu thay thế và phương pháp trộn theo tỷ lệ xem xét khả năng tạo dung dịch rắn của chúng, sau đây là kết quả nghiên cứu.

a. Kết quả chế tạo xúc tác bằng phương pháp thế.

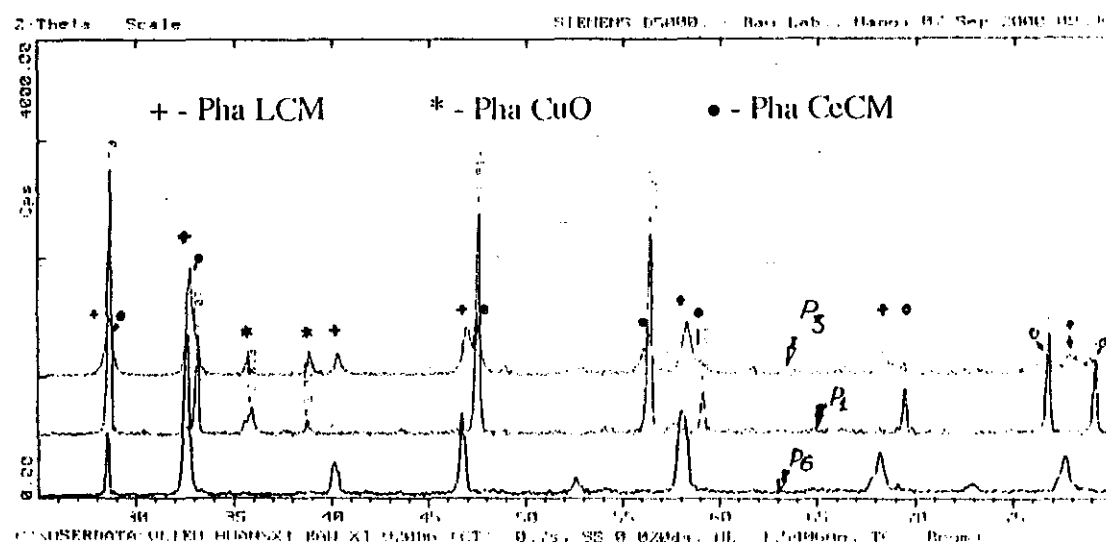
Trong phần này chúng tôi nghiên cứu khả năng chế tạo hỗn hợp xúc tác khí thải 3 chức năng $\text{LaCu}_{0.5} \text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ - (LCM) và CeO_2 - (CE) bằng phương pháp thay thế La bằng Ce trong LCM để giảm giá thành và tăng hoạt tính xúc tác.

Khả năng thay thế của Ce vào vị trí của La trong LCM theo quan điểm của Holdshmidt [17] về kích thước nguyên tử là có thể được vì La và Ce cùng ở trong họ Lantanide. Mặt khác, theo quan điểm cấu trúc của

Hume-Rothery [20] thì điều kiện kích thước là chưa đủ vì cấu trúc của CE là LCM lại khác nhau. Do đó, công trình này sẽ rất lý thú trên cả hai phương diện - khoa học và công nghệ ứng dụng.

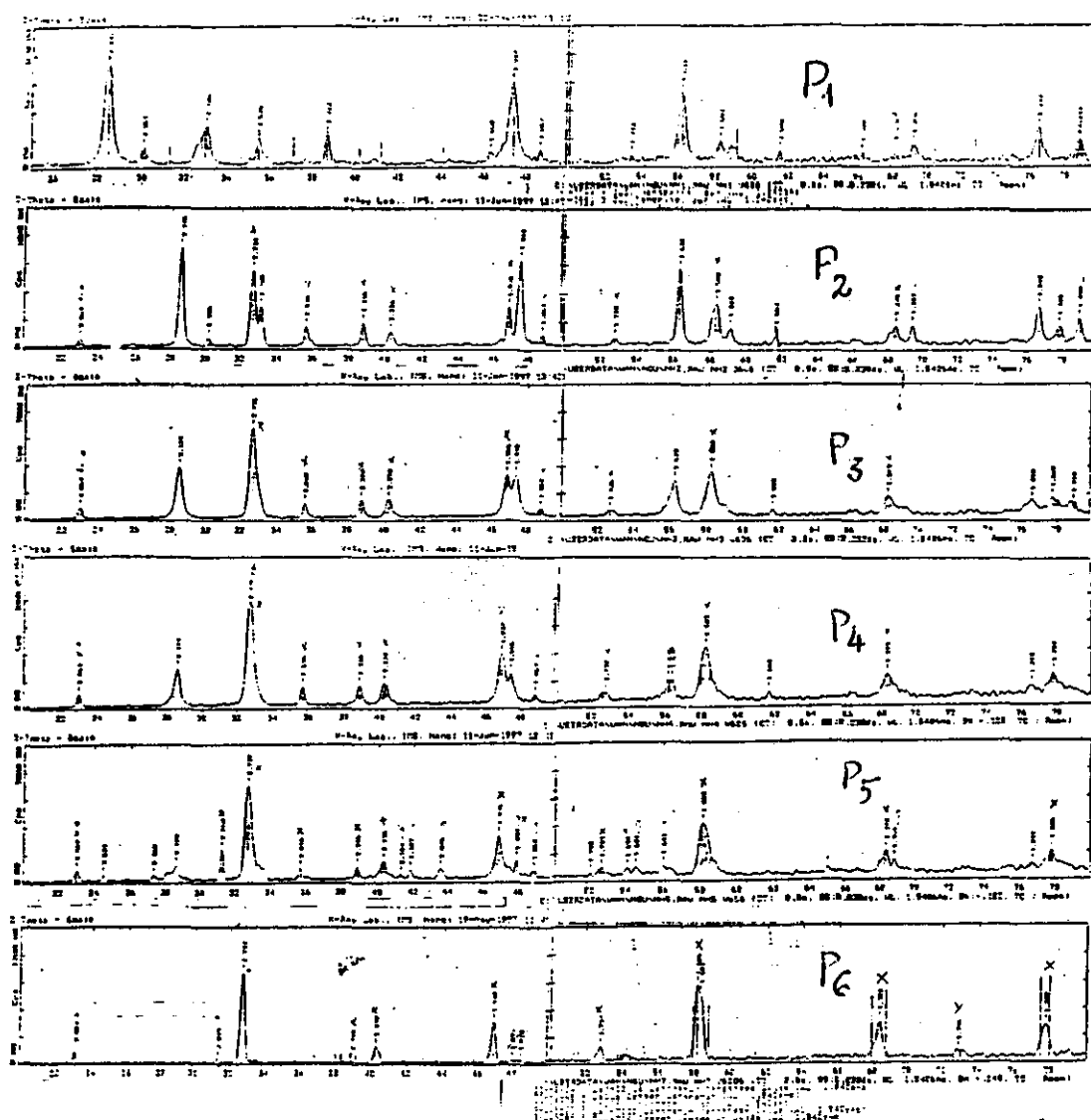
Để tổng hợp mẫu đo đặc đã sử dụng phương pháp Sol - gel, sau khi tạo gel (huyền phù) của các hợp chất ban đầu, hỗn hợp được sấy khô và nung ở 700°C nghiền, ép và thiêu kết một lần nữa ở 1000°C trong 3 giờ để đồng đều hoá thành phần. Các mẫu được chế tạo theo thành phần được dự kiến như sau: $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_z$ với $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ và 1, được ký hiệu từ P_1 đến P_6 và các mẫu $P_7 - (\text{CeMn})_{0.5}\text{O}_y$ và $P_8 - (\text{CeCu})_{0.5}\text{O}_y$.

Các mẫu từ P_1 đến P_6 sau khi nung tổng hợp và đồng đều hóa có màu biến đổi từ xanh lúa-den đến đen (mẫu P_6 có màu đen hoàn toàn). Các mẫu được ghi phổ Rơnghen với góc nhiễu xạ từ 20° đến 80° . Ở vùng góc nhiễu xạ này ta có thể thu nhận toàn bộ các pic phổ đặc trưng cho từng cấu trúc tinh thể [19]. Sau khi quan sát và phân loại kỹ càng các mẫu, chúng tôi thấy có 3 dạng giản đồ nhiễu xạ đặc trưng ứng với các mẫu P_1 , P_3 và P_6 , các mẫu P_2 , P_4 , P_5 và P_8 có hình ảnh nhiễu xạ gần giống nhau về vị trí các pic (như mẫu P_1) nhưng chỉ khác nhau về cường độ mà thôi (xem hình 7, 8).



Hình 7. Giản đồ Rơnghen của các mẫu đặc trưng trong hỗn hợp hệ $\text{CeO}_2 - \text{La}(\text{CuMn})_{0.5}\text{O}_3$

Phân tích giản đồ Ronghen các mẫu theo chúng tôi nên bắt đầu từ mẫu P_6 sau đó đến P_1 và các mẫu trung gian P_2 , P_3 , P_4 và P_5 (xem bảng 5), dựa trên kết quả phân tích của P_6 và P_1 để xác định pha thì sẽ dễ dàng hơn. Các thông số về nhiễu xạ Ronghen của mẫu P_6 và P_1 liệt kê trong bảng 4. Ở đây mẫu P_6 theo hình ảnh của nhiễu xạ Ronghen trên hình 7, có thể xem là đã hình thành cấu trúc perovskite hoàn hảo. Vì theo quy trình đồng nhất hóa của một cấu trúc mới thì phải dựa vào hằng số mạng dự đoán, tìm chỉ số Muller và đồng nhất hóa lại một lần nữa. Như đã chỉ dẫn [9] thì chỉ số Muller của mẫu P_6 hoàn toàn phù hợp cho mạng perovskite - $Pm3m$ với 1 đơn vị phân tử trong 1 ô mạng cơ sở.



Hình 8. Giản đồ Ronghen của các mẫu hỗn hợp xúc tác từ P_1 đến P_6

Bảng 4. Số liệu nhiễu xạ Ronghen của các mẫu P₁ và P₆

Mẫu P1					Mẫu P6				
N ^o	I/I ₀	d(°A)	hkl	Pha	N ^o	I/I ₀	d(°A)	hkl	Pha
1	100	3,124	111	CeCM	2	13	3,866	100	LCM
3	40	2,707	200	CeCM	4	100	2,737	110	LCM
5	12	2,510	-	CuO	6	20	2,241	111	LCM
7	8	2,329	-	CuO	8	51	1,939	200	LCM
9	90	1,914	220	CeCM	10	12	1,735	210	LCM
11	77	1,632	311	CeCM	12	60	1,587	211	LCM
13	20	1,563	222	CeCM	14	25	1,372	220	LCM
15	22	1,353	400	CeCM	16	10	1,292	221	LCM
17	50	1,242	331	CeCM	18	24	1,228	310	LCM
19	40	1,210	420	CeCM					

Trên cơ sở phân tích tương tự có thể dự đoán mẫu P₁ có thể hình thành một hợp chất có cấu trúc fluorite với mạng không gian là Fm3m, các chỉ số Muller hoàn toàn tuân thủ theo quy tắc dập tắt của mạng Fm3m, nghĩa là hoàn toàn chẵn, hoặc hoàn toàn lẻ (xem bảng 4) do đó có thể mạnh dạn cho rằng hợp chất mới có cấu trúc fluorite. Pha vừa mới xác định có khả năng ứng với công thức hóa học là Ce_{0,5}(CuMn)_{0,5}O₂-(CeCM). Ngoài ra trong mẫu P₁ còn tồn tại một pha tương đối rõ nét là tenorite (pic 3 và 4, mẫu P1), công thức hóa học là CuO, theo cường độ của pic (tại d = 2,510 °A và d = 2,329 °A) thì hàm lượng của pha này là không đáng kể so với pha CeCM. Hằng số mạng của pha CeCM theo số liệu của giản đồ H.7 và Bảng 4 là a_c = 5,414 °A trong khi đó hằng số mạng của CeO₂ là a = 5,411 °A.

Trở lại phương trình để dự đoán khả năng hình thành cấu trúc mạng perovskite của Goldschmidt [17]: $R_{Me} + R_0 = t\sqrt{2}(R_{Me} + R_0)$ trong đó R_{Me} - bán kính ion kim loại hóa trị 2+, R₀ - bán kính của anion oxy, R_{Me'} - bán kính ion kim loại hóa trị 4+ và t là hệ số tương thích. Để hình thành cấu trúc perovskite, theo lý thuyết của Goldschmidt thì t nằm trong khoảng 0,8 đến 1. Với giá trị R_{Ce³⁺} = 1,02 ta được t = 0,84 và R_{Ce⁴⁺} = 0,88, ta có t = 1,17. Rõ ràng Ceri hóa trị 4 không thể hình thành được cấu trúc perovskite, và kết quả thực nghiệm cũng đã khẳng định điều đó. Do đó sự hình thành pha mới có cấu trúc dạng fluorite là đúng đắn. Để xác định công thức hóa học của pha mới, hãy xem xét các số liệu nhiễu xạ Ronghen của mẫu P₇ và P₈ (Bảng 6). Rõ ràng trong trường hợp không có Lantan thì đồng thời không có pha mới nào có cấu trúc perovskite. Mặt khác Cu không thể tham gia cùng Ce tạo thành pha có cấu trúc fluorite, mà chỉ có Mn cùng Ce mới có thể tạo thành pha có cấu trúc fluorite (xem số liệu mẫu P₈, bảng 6). Do đó, công thức hóa học của pha mới có thể được viết dưới dạng (CeMn)_{0,5}O₂-(CeCM), pha này kết tinh ở dạng fluorite. Một điều đáng ghi nhận ở đây là: nếu xuất hiện Lantan trong hỗn hợp thì đồng thời xuất hiện pha có cấu trúc perovskite.

Như vậy với sự hình thành một pha có cấu trúc dạng fluorite bền vững khi có sự tồn tại của Ce, khả năng thay thế lẫn nhau giữa La và Ce trong công thức chung (Ce_xLa_{1-x})(CuMn)_{0,5}O₃ là không thể được. Trong hỗn hợp này luôn tồn tại 3 pha CeCM, LCM và CuO (xem bảng H.7 và bảng 5).

Bảng 5. Số liệu nhiễu xạ Ronghen của các mẫu P₂ đến P₅

Mẫu		P2 λ_{Cu}	P3 λ_{Cu}	P4 λ_{Cu}	P5*	Pha	hkl (**)
N	d(°A)	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀		
1	3.865	15	20	25	30	LCM	100+
2	3.126	100	70	40	35	CeCM	111•
3	2.738	80	100	100	100	LCM	110+
4	2.707	40	65	-	(*)-	CeCM	200•
5	2.519	30	25	25	25	CuO	-
6	2.319	35	30	28	28	CuO	-
7	2.239	20	30	40	45	LCM	111+
8	1.936	45	55	50	60	LCM	200+
9	1.916	90	50	32	-	CeCM	220•
10	1.732	12	12	20	20	LCM	210+
11	1.634	80	45	30	-	CeCM	311•
12	1.583	50	60	50	60	LCM	211+
13	1.560	25	15	-	-	CeCM	222•
14	1.373	25	30	25	30	LCM	220+
15	1.355	28	12	-	-	CeCM	400•
16	1.243	40	20	15	-	CeCM	331•
17	1.227	20	27	22	30	LCM	310+
18	1.212	30	18	-	-	CeCM	420•

(*) - pic bị biến mất, +, • - chỉ số hkl lần lượt ứng với pha LCM và CeCM

Bảng 6. Các thông số nhiễu xạ Ronghen của các mẫu P₇ và P₈

Mẫu		P ₇			P ₈		
N ⁰	d(°A)	I/I ₀	Pha	d(°A)	I/I ₀	Pha	
1	3,120	100	CeCM	3,122	100	CeCM	
2	2,703	40	CeCM	2,706	40	CeCM	
3	2,521	25	CuO	1,913	90	CeCM	
4	2,322	25	CuO	1,632	80	CeCM	
5	1,913	95	CeCM	1,562	20	CeCM	
6	1,866	15	CuO	1,353	20	CeCM	
7	1,631	85	CeCM	1,242	40	CeCM	
8	1,561	12	CeCM	1,210	27	CeCM	
9	1,504	8	CuO				
10	1,409	5	CuO				
11	1,376	5	CuO				
12	1,353	15	CeCM				
13	1,241	40	CeCM				
14	1,210	20	CeCM				

Dựa trên những kết quả đã nghiên cứu phần trên, cho phép rút ra những kết luận sau:

- La và Ce không thể thay thế cho nhau để tạo thành dung dịch rắn liên tục trong hỗn hợp $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{CuMn})_{0,5}\text{O}_3$.
- Khi không có La (trường hợp $x=1$) thì xuất hiện pha mới rõ nét, có cấu trúc dạng fluorite, mà được xác định là hợp chất có thành phần hóa học tương tự $(\text{CeMn})_{0,5}\text{O}_2$.
- Trong hỗn hợp $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{CuMn})_{0,5}\text{O}_3$ luôn tồn tại 3 pha CeCM, LCM và CuO. Ba pha trên ngoại trừ CuO có tính xúc tác oxy hóa mạnh, 2 pha còn lại đều có tính xúc tác oxy hóa khử rất tốt, do đó việc chọn thành phần thích hợp để chế tạo hỗn hợp xúc tác ba chức năng là rất có triển vọng.

b. Kết quả nghiên cứu chế tạo xúc tác theo phương pháp Pha trộn.

Để nghiên cứu khả năng tương tác giữa (hai cấu tử) - LCM và CE chúng tôi chuẩn bị tất cả gồm 11 mẫu với các thành phần X_1 - 0% (CE); X_2 - 1%; X_3 - 3%; X_4 - 5%; X_5 - 30%; X_6 - 50%; X_7 - 70%; X_8 - 95%; X_9 - 98%; X_{10} - 99% và X_{11} - 100% (CE). Các mẫu với thành phần như trên được trộn đều và ép viên, sau đó nung ở 1000°C trong vòng 6 tiếng.

Giản đồ Ronghen của các mẫu X_1 đến X_{11} được liệt kê dưới dạng biểu bảng (Bảng 7, 8 và 9), ngoài ra giản đồ các mẫu X_1 (LCM- sạch), X_{11} (CE - sạch) và hỗn 50% CE được trình bày nguyên bản (xem hình trang sau). Khoảng cách mặt $d(\text{\AA})$ ứng với chỉ số Muller hkl của CE được tra từ cẩm nang, được cung cấp bởi hãng Siemens, còn các chỉ số hkl ứng với khoảng cách mặt $d(\text{\AA})$ của LCM không có trong cẩm nang tra cứu, vì đây là hợp chất mới hoàn toàn, do đó chúng tôi xác định bằng phương pháp ngoại suy, như đã trình bày trong [6].

Bảng 7. Các thông số về nhiễu xạ Ronghen của các mẫu (Phần nền của LCM) (*)

Mẫu		X_1		X_2		X_3		X_4		Pha
N_0	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	
1	100	3,8890	13,6	3,8867	14,5	3,8869	13,5	3,8884	12,4	LCM
2	110	2,7500	100,0	2,7483	100,0	2,7485	100,0	2,7495	100,0	LCM
3	111	2,2453	20,0	2,2440	20,5	2,2441	19,5	2,2450	19,3	LCM
4	200	1,9445	50,9	1,9433	47,7	1,9435	51,8	1,9442	50,4	LCM
5	210	1,7392	12,0	1,7382	10,1	1,7383	11,4	1,7389	11,0	LCM
6	211	1,5877	49,5	1,5867	50,1	1,568	50,8	1,5874	49,0	LCM
7	220	1,3750	25,4	1,3741	23,7	1,3742	26,3	1,3748	26,0	LCM
8	221	1,2963	9,0	1,2956	10,0	1,256	9,2	1,2961	9,0	LCM
9	310	1,2298	23,3	1,2291	23,1	1,2292	23,9	1,2296	22,8	LCM

(*) Không có pha mới

Bảng 8. Các thông số nhiễu xạ Ronghen các mẫu (Phần nền của CeO₂) ()**

Mẫu		X ₈		X ₉		X ₁₀		X ₁₁		Pha
N ₀	hkl	d (Å ⁰)	I/I ₀	d (Å ⁰)	I/I ₀	d (Å ⁰)	I/I ₀	d (Å ⁰)	I/I ₀	
1	111	3,124	100	3,123	100	3,123	100	3,123	100	CE
2	200	2,706	30	2,705	30.2	2,705	30.1	2,708	30	CE
3	220	1,914	95	1,913	90	1,913	90	1,913	98	CE
4	311	1,632	85	1,632	95	1,632	95	1,632	95	CE
5	222	1,562	22	1,562	22	1,562	22	1,563	23	CE
6	400	1,354	24	1,353	23	1,353	26	1,353	25	CE
7	331	1,242	55	1,242	54	1,242	55	1,242	55	CE
8	420	1,210	40	1,210	41.5	1,210	40.5	1,211	40	CE

(**) Không có pha mới

Thấy rằng các chỉ số Muller hoàn toàn thoả mãn với quy tắc "dập tắt" của mạng không gian Pm 3m với hkl bất kỳ số chẵn hay lẻ, miễn là thoả mãn công thức:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Bảng 9. Các thông số nhiễu xạ Rentghen của các mẫu trong hỗn hợp LCM - CE (30% - 70% CE)

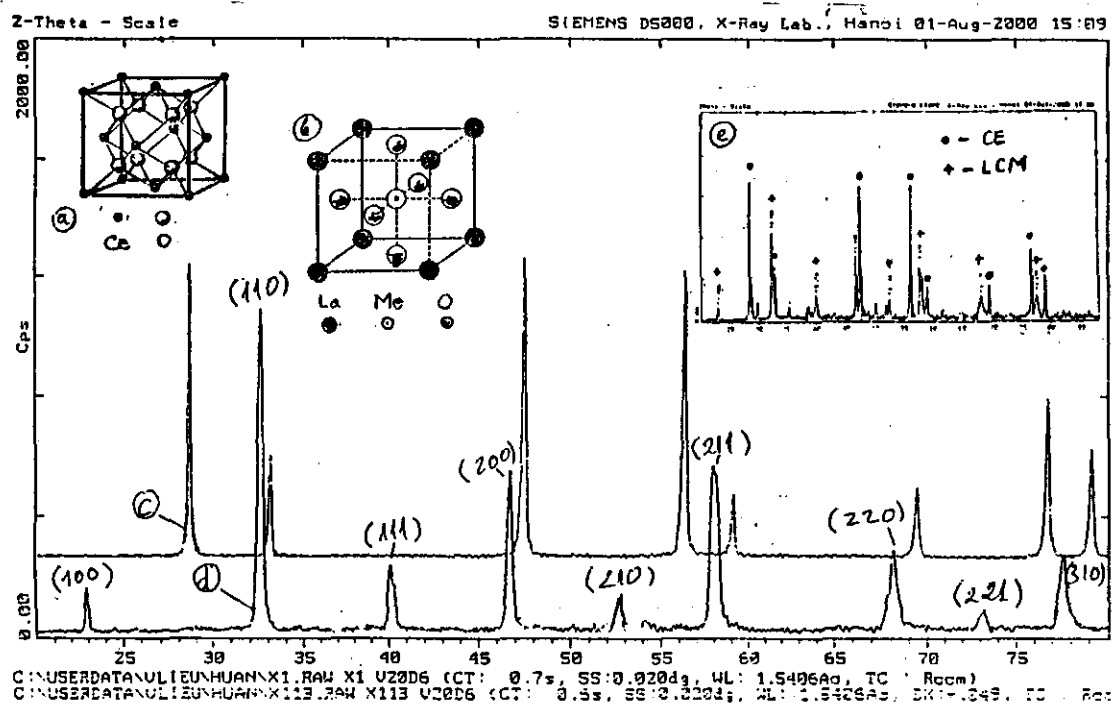
Mẫu	X ₅			X ₇		
No	d (Å ^o)	I/I ₀	Pha	d (Å ^o)	I/I ₀	Pha
1	3,885	10	LCM	3,123	100	CE
2	3,124	50	CE		5	0
3	2,749	100	LCM	2,760	3	LCM
4	2,706	11	CE	2,705	30	CE
5	2,247	12	LCM	2,256	2	LCM
6	1,946	50	LCM	1,943	3	LCM
7	1,914	48	CE	1,913	90	CE
8	1,742	10	LCM	(***)	3	Không xác định
9	1,632	45	CE	-	3	Không xác định
10	1,588	52	LCM	-	3	Không xác định
11	1,562	10	CE	1,632	92	CE
12	1,376	18	LCM	1,562	22	CE
13	1,354	9	CE	-	2	0
14	1,299	13	LCM	1,353	25	CE
15	1,242	18	CE	1,242	55	CE
16	1,230	16	LCM	1,211	38	CE
17	1,210	12	CE			

(***) Chưa đánh giá được

với số đơn vị phân tử trong ô mạng $z = 1$, tỷ trọng Ronghen xấp xỉ $\approx 7\text{g/cm}^3$ và hằng số mạng a biến thiên từ $3,88\text{\AA}$ lên $3,90\text{\AA}$ từ mẫu X_1 đến mẫu X_4 . Qua đó thấy rằng một phần Ce xâm nhập vào ô mạng của LCM tuy thế trong phạm vi thành phần này (từ 0 - 5% CE) không xuất hiện pha mới, chứng tỏ đã tạo thành dung dịch rắn trên cơ sở của LCM. Các thông số nhiễu xạ Ronghen của các mẫu trên nền của CE (X_8 đến X_{11} , thành phần 95, 98, 99 và 100% CE) được trình bày trên Bảng 8.

Thấy rằng khu vực này ngoài pha CE, không có pha mới xuất hiện, đây cũng chính là dung dịch rắn trên nền của CE. Tuy nhiên, ở vùng này hằng số mạng $a = 5,411\text{\AA}$ của CE hầu như không thay đổi, kể cả cường độ của các phổ nhiễu xạ. Ngược lại trong khu vực từ 30% đến 70% CE ngoài hai pha LCM và CE tồn tại còn xuất hiện pha mới không xác định, tuy nhiên sự xuất hiện này rất mờ nhạt. Một điều đáng lưu ý là pha CE luôn luôn lấn át pha LCM trong khu vực này (xem hình 9) và bảng 9). Đây là vấn đề rất lý thú, mà có thể giải thích được thông qua cấu tạo mạng không gian của hai cấu tử trên xem hình (a) và (b). Cấu trúc lý tưởng perovskite của LCM khó có thể nhét thêm Cerium biến đổi hoá trị từ 3^+ đến 4^+ , trong khi đó các nguyên tố Mn và Cu lại biến đổi hoá trị dễ dàng [23] để điền vào vị trí Ce trong mạng CeO_2 không hoàn hảo và có hoá trị biến đổi từ 3^+ lên 4^+ .

Bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen đã nghiên cứu các vùng tồn tại dung dịch rắn trong hệ $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3 - \text{CeO}_2$, sự hình thành khá lý thú. Nghiên cứu này rất có ích trong công nghệ chế tạo vật liệu nếu muốn sử dụng La và Ce đồng thời trong cùng một mục đích.



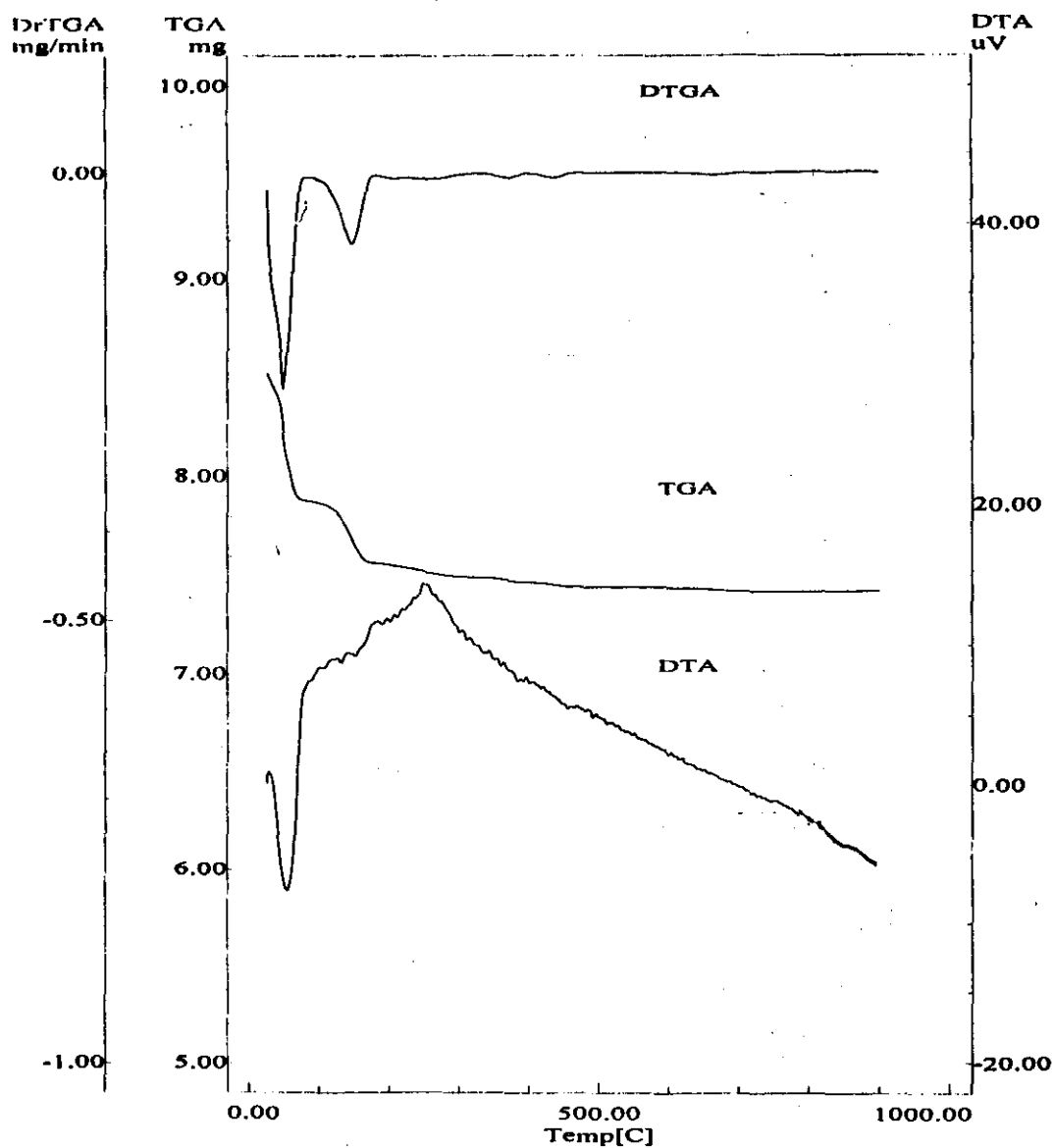
Hình 9. Mạng không gian CE-(a), LCM-(b) và gin đồ Rnghen của chúng; LCM-(c), CE-(d) và hỗn hợp LCM-CE 50%-(e) ; + - Pha LCM; o - Pha CE

c. Kết luận về công nghệ chế tạo xúc tác

Trên cơ sở của việc nghiên cứu tương tác giữa La, Ce và các thành phần khác của hỗn hợp xúc tác CE và LCM, ta thấy rằng trong cả hai phương pháp chế tạo đều tồn tại 3 thành phần CE, LCM và CuO. Ba thành phần này đều không ảnh hưởng đến tính chất xúc tác vì bản thân chúng là những xúc tác ba chức năng, ngoại trừ CuO là xúc tác oxy hoá mạnh. Ngoài ra còn phát hiện được hợp chất mới là $(\text{CeMn})_{0.5}\text{O}_2$ mà giữa Ce và Mn làm ổn định hoá lẫn nhau (stabilizator) trong quá trình thăng giáng nhiệt độ của xúc tác. Cần nhấn mạnh rằng nếu không có sự tồn tại cùng Ce thì MnO_2 chỉ có thể kết tinh ở ba dạng thù hình α , β và γ với đối xứng ở bậc thấp hơn, so với $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ kết tinh bền vững trong mạng nền fluorite của CeO_2 .

Vì hạn chế bởi thiết bị công nghệ lạc hậu, lò nung nhiệt độ chưa có, nên trong quy trình công nghệ như ở Hình 6 chúng tôi chọn LCM là vật liệu nền và pha trộn thêm một lượng thích hợp CeO_2 .

Trên Hình 10, là giản đồ phân tích nhiệt của hỗn hợp LCM pha 10%CE. Thấy rằng trong khoảng nhiệt độ từ 300°C đến 1000°C không có các biến đổi hoá học và vật lý xảy ra, không có thu nhiệt, hoặc phát nhiệt DTA, không có biến đổi vật chất như tăng giảm trọng lượng TGA và DTGA. Điều đó cho phép chúng ta yên tâm trong quá trình chế tạo, như thiêu kết và sử dụng xúc tác trong khoảng nhiệt độ này.



File Name: CX18HUAN.D20
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H
 Acquisition Date: 97/10/18
 Sample Name: XG
 Weight: 8.550[mg]
 Cell: Platinum
 Atmosphere: Air
 Temp Program

Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	900.0	0.0

Hình10. Giảm độ phân tích nhiệt của hỗn hợp xúc tác LCM- 10% CE.

VIII- KẾT QUẢ CHẾ TẠO CERI NHỎ BỘ LỌC KHÍ THẢI Ô TÔ CÓ XÚC TÁC CHỨA ĐẤT HIẾM:

Trung thành với mục tiêu của đề lễ đăng ký 1998 - 1999 là chế tạo ceri nhỏ gồm 30 bộ xúc tác khí thải ô tô và thử nghiệm bền cơ, bền hoá, bền nhiệt tiến tới hoàn thiện công nghệ để đưa vào ứng dụng thực tiễn.

1. Kết quả chế tạo monolith và bộ lọc khí thải ô tô (xe máy):

Muốn chế tạo bộ lọc khí thải ô tô (xe máy) trước hết phải tạo được monolith - autocatalyst có độ thoát khí đáng kể để không cản dòng khí thoát khi động cơ tăng tải. Chúng tôi đã thiết kế hai loại monolith cho ô tô du lịch 4 bánh và xe máy từ 50cc đến 150cc với đường kính hiệu dụng là 67% đường kính của bộ lọc (xe hình 11, 12 và 13).

Công nghệ chế tạo xúc tác tuân thủ theo quy trình công nghệ như đã trình bày trên Hình 6 các bước chọn thành phần tuân thủ như đã mô tả, LCM-10%CE. Trong quá trình ép và thiêu kết đạt 80% sản phẩm không bị nứt vỡ.

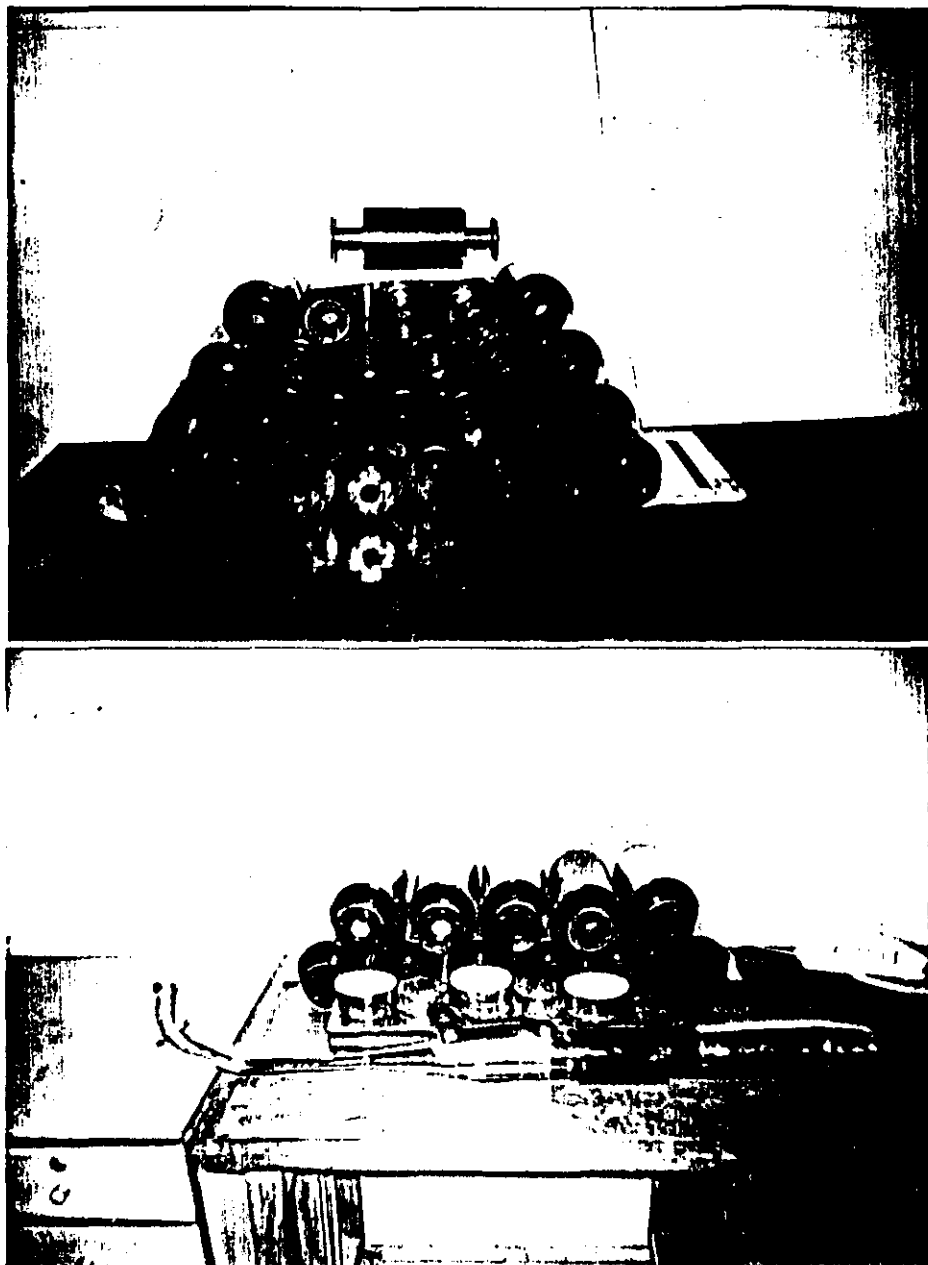
Công nghệ tạo hình cũng được tiến hành thuận lợi do lựa chọn được tỷ lệ thích hợp các chất kết dính hữu cơ để sau khi thiêu kết có độ xốp tốt.

Sau khi thiêu kết thành sản phẩm xúc tác monolith xúc tác được lót một lớp dưới thép không rỉ và cho vào vỏ của bộ lọc sao cho không bị ảnh hưởng của va đập khi ô tô (xe máy) hoạt động. Sau khi chế tạo xong bộ lọc hoàn chỉnh, thiết bị xử lý được lắp vào ống xả ô tô và xe máy để chạy thử (xem hình 12, 13). Các thiết bị này được lắp từ tháng 6/1998 đến nay vẫn hoạt động.

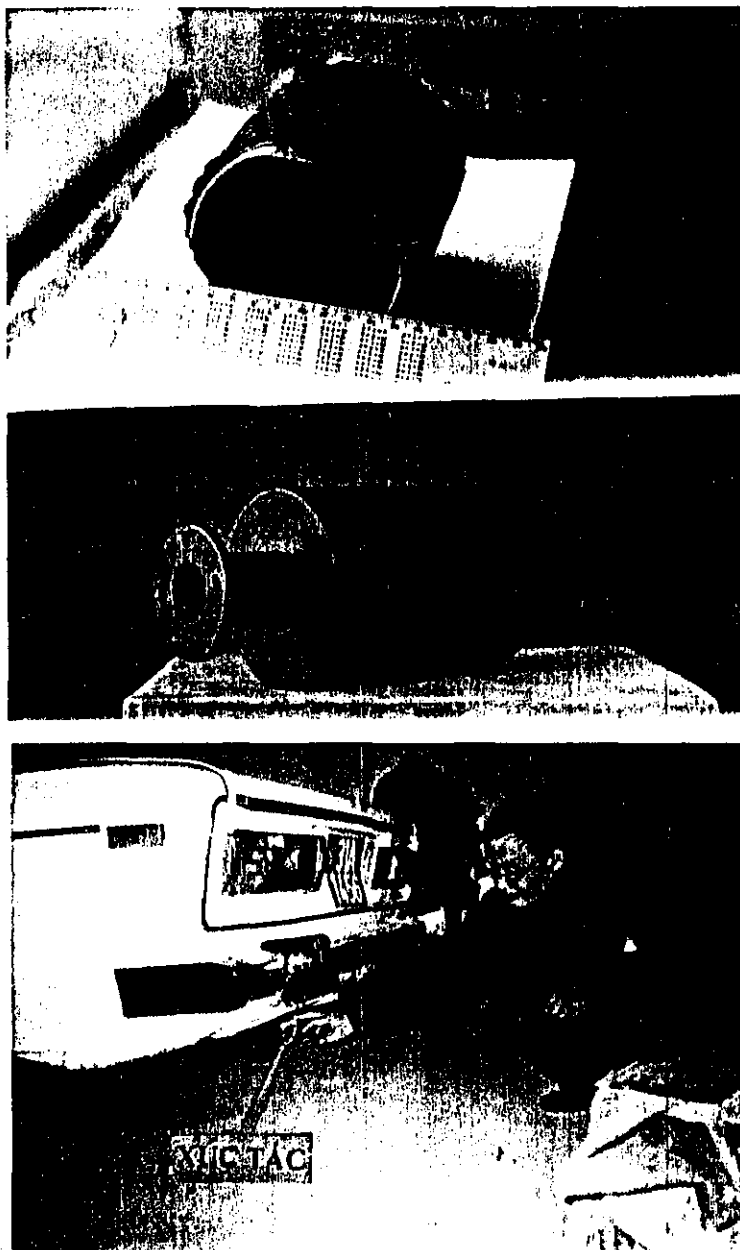
2. Kết quả đo độ bền cơ học và bền ẩm:

Đối với xúc tác dạng monolith đặt trong ống xả ô tô (xe máy) cần phải có độ bền cơ học nhất định nhưng vẫn bảo đảm độ xốp để tăng thiết diện bề mặt nên phải có chế độ ép và thiêu kết phù hợp và bền ẩm vì phản ứng luôn sinh ra hơi nước (xe phản ứng (1), (2) và (3)).

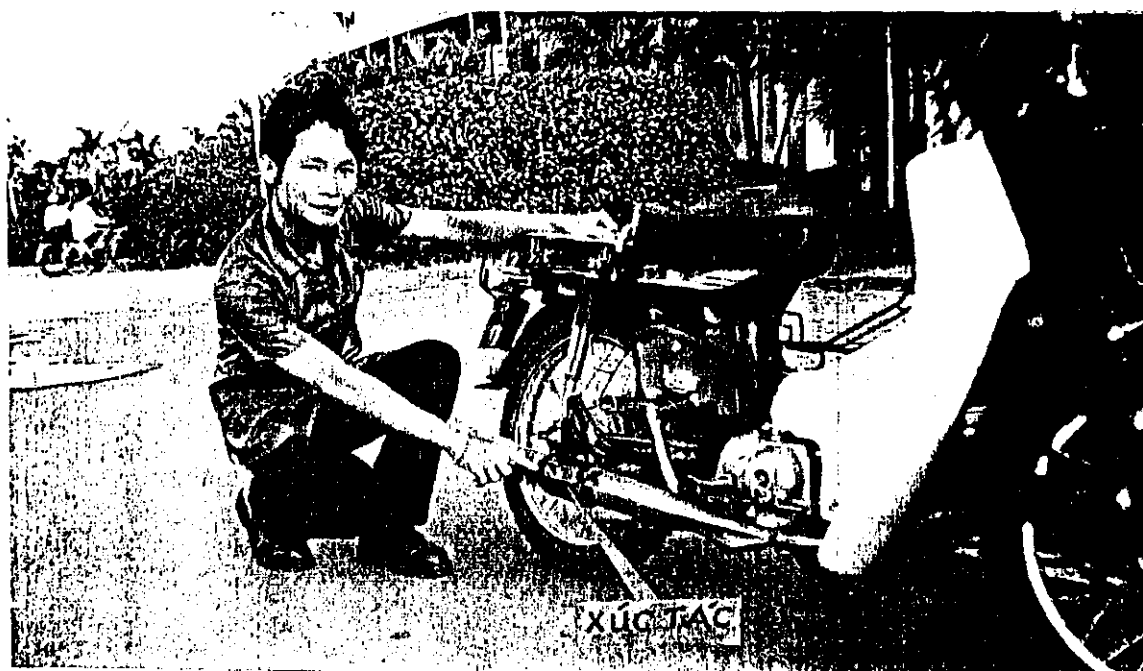
Mẫu sau khi thiêu kết chúng tôi ngâm trong nước nhiều ngày, sau đó sấy khô lại ngâm lặp lại nhiều lần nhưng vẫn không bị nứt, nát, vụn v.v... Kết quả đo độ bền cơ học trên thiết bị máy ép hai mặt song TP - 5006 với lực kế 3000N của Trung tâm Đo lường Tiêu chuẩn Quốc gia cho thấy lực nén vỡ của chúng tôi tương đương mẫu monolith của Nhật trong xe Mazda (xem bảng 10 và phụ lục 1).



Hình 11. Ce ri bộ lọc khí thải ô tô chứa xúc tác khí thải đắt hiếm chế tạo tại Viện Khoa học Vật liệu.



Hình 12. Xúc tác khí thải đặt hiểm với bộ lọc lắp đặt vào ô tô LADA
biển số 31A-1456



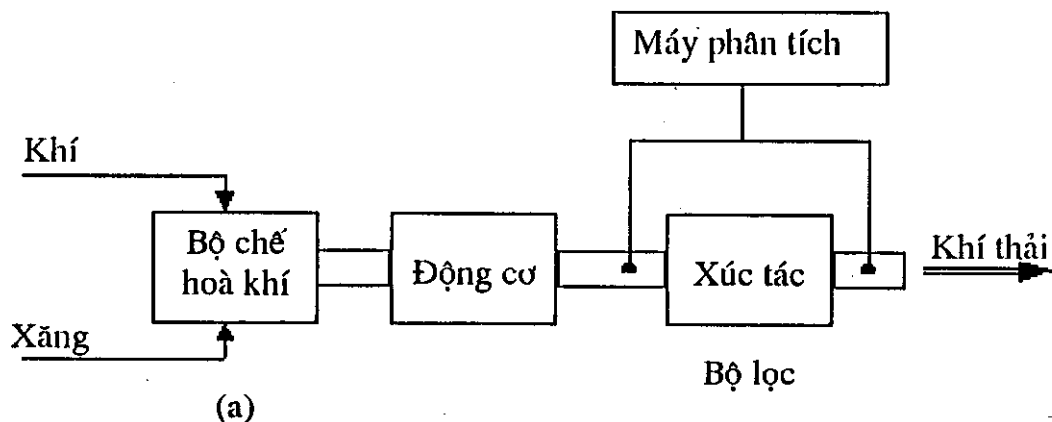
Hình 13. Bộ lọc khí thải có xúc tác chứa đất hiếm lắp đặt vào xe máy

Bảng 10: Lực nén võ (đơn vị đo N)

<i>Loại mẫu</i>	<i>Ký hiệu</i>	<i>Lực nén</i>	<i>Năm lấy mẫu</i>
Xúc tác khí thải ô tô	01	1485	1999
	02	1500	1999
	03	1490	2000
	04	1488	2000
Xúc tác khí thải xe máy	M1	1483	1999
	M2	1485	1999
	M3	1480	2000
	M4	1490	2000

3. Kết quả xác định hiệu suất của bộ xử lý khí thải:

Hiệu suất của bộ xử lý khí thải được xác định bằng cách đo nồng độ khí thải trước và sau bộ lọc có autocatalyst, sơ đồ đo xem Hình 14.



Hình 14: Sơ đồ hệ thống đo đặc đánh giá hiệu suất chuyển hoá của bộ lọc khí thải có xúc tác

Hiệu suất được đánh giá như sau:

$$\zeta = \frac{\text{Nồng độ trước lọc} - \text{Nồng độ sau lọc}}{\text{Nồng độ lọc trước}} \%$$

Bảng 11: Kết quả đo nồng độ khí thải

CO (%V)			HC PPM			Năm đo
Trước	Sau	ξ	Trước	Sau	ξ	
6,6	1,52	77	4900	1372	72	12.1999
3,08	0,76	75,4	-	-	-	12.2000

Năm 1999 đo tại Trạm đăng kiểm phương tiện cơ giới 29-04V trên máy Gasetester IMR của CHLB Đức.

Năm 2000 đo tại ICI - Ngọc Khánh, máy Gas Test: Dip Division G7 của Italia.

Tất cả các máy đo hiện nay tại Việt Nam chỉ đo được nồng độ của CO và HC (nhiên liệu dư), chưa có máy nào đo được đồng thời cả CO, HC và NO_x. Tuy thế với cơ chế làm việc lại $\alpha \times 1$, thì hiệu suất khử NO_x là cao nhất đồng thời cả CO và HC.

4. Kết luận về đề tài xúc tác khí thải ô tô:

Với mục đích bám sát chỉ tiêu đã đăng ký với đề tài là: Hoàn thiện công nghệ và nâng cao chất lượng bộ lọc khí thải ô tô (xe máy), chế tạo seri nhỏ và đưa vào ứng dụng chạy thử. Đến nay đã hoàn thành và đáp ứng hầu hết các mục tiêu đặt ra. Để nâng cao chất lượng bộ lọc khí thải có xúc tác chứa đất hiếm đã tìm kiếm và phân tích nhiều tài liệu để có thể thực hiện tại phòng thí nghiệm của Viện khoa học vật liệu là bằng cách kết hợp hai xúc tác ba chức năng chứa đất hiếm LCM và CE. Tìm ra được thành phần và tương tác giữa hai vật liệu trên, chúng không gây ảnh hưởng xấu mà có khả năng tăng cường hiệu ứng bền hoá "Stabilizator", ngoài ra sử dụng triệt để quy trình tổng hợp theo phương pháp sol-gel là phương pháp cho chất lượng xúc tác cao và có thể thực hiện được mẻ lớn. Quy trình ép và thiêu kết cũng được chú ý, nên hiệu suất nung mẫu đạt 80%.

Cố gắng bảo đảm về số lượng bộ lọc có xúc tác là 30 ống. Đưa vào thử nghiệm trong ô tô (xe máy) do độ bền cơ từ năm 1998 đến nay. Chất lượng hiệu suất chuyển hoá của xúc tác tốt hơn hẳn của xúc tác chế tạo năm 1997. Hiệu suất hiện nay vẫn chưa thật cao bằng của nước ngoài, vì việc lắp ráp vẫn chưa đúng vị trí của xúc tác trong hệ thống ống xả nói chung (nó phải nằm sát sau lỗ thoát của xi-lanh động cơ), nhưng hiện nay xúc tác còn nằm xa vị trí đó nên nhiệt độ không bảo đảm cho độ chuyển hoá cao hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. O.V Krylov, Kh, M.Minachev and V.J. Panchishny, J.Nheptjechimija. T.XXIX (1989), 379 - 359
2. New ways to reduce automobile pollution, in J.Industry and enviroment, July - December 13 (1990), 3-4,48
3. T. Ezawa, Proc. Int. Conf.on "Rare - Earth Minerals and Minerals for electronic uses", Hatyai, ThaiLand, January 1991, 138 - 45.
4. M.O'Driscoll, Proc, Int, Conf. on "Race - Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses", Hatyai, ThaiLand, January 1991, 407 - 420.
5. Patents US: 3929671, 3914290, 3914380.
EP 0089199 A2.
EP 0142859 A2.
EP 0513413 A1
EP 0393517 A2
EP 0942276 A1.
- ⑥ Le Van Huan, Comm, in Physics, V.2, N3, Hanoi 91 993, 85 - 89.
7. Đặng Vũ Minh, Tổng luận phân tích "Tình hình nghiên cứu công nghệ và ứng dụng đất hiếm".Viện khoa học Việt Nam xuất bản, Hà Nội 1992.
- ⑧ Le Van Huan, NTKK - SX, NCSR Vietnam, Hanoi, 2 (1990), 5-8.
9. Ric - News, N2,TXXXII, Iowa State University, USA, 1997.
10. Accidental Releases of air toxis, Noyes Data Corp, USA, 1990.
11. Catalysis and Automotive Pillution Controrol II. Ed.A. Crucep, Elsevier, 1991.
12. Qin Shuncheng, Zhu Ziying, Xu Huiping, Comments on the Re - Catalytic Purification for Automotive Exhaust, Proc, of 1st Int. Conf. V2. Pergamon Press,1988, PP, 1187 - 1192.
13. Catalyst Hanbook, springer - Verlag New York Inc, 1990.
14. M.S. Zakhar'cvskji. Kinetiec and Catalysis, Lenigrad University, Leningral, 1963, 227-233.

- (15) Lê Văn Huân, Nguyễn Doãn Thái, "Về cơ chế xúc tác khí thải ô tô họ Perovskite chứa đất hiếm". Báo cáo Hội nghị vật lý toàn quốc lần thứ 4, Hà Nội, tháng 10. 1993, tr. 367-371.
16. Preparation of Catalyst, Eds: B.Delmon, P.A Jacobs and G.Poncelet, Elsevier, 1976.
17. R. Collongues, La Non - Stoechiometrie. Masson et Cie ed, Paris 1971.
- (18) Le Van Huan, Investigation of preparation and crystal Chemistry of Rare -Earth Based Catalyst, Proc. of 2 - Int. Conf. "Rare - Earth Development and Application" Beijing, May 1991, V.2. PP 347 - 350.
19. Lipson H. and Steeple H. Interpretation of X - Ray Powders diffraction patterns, Mc Millan, L, N-Y, 1970.
20. Howard W. Jaffe, Introduction to Crystal chemistry, Cambridge Uni. Press, 1998.
21. Cerium in Automobile Catalyst, Ric - News N1, 1999, P.7.
22. Inf of C & En, 77 [4], 1999, P.36 - 44.
23. Coccy J. D, Viret M. and Von Molnar S, Advances in Physics, V. 48, N.2, 1999.

IX- KẾT QUẢ CHẾ TẠO XÚC TÁC CHỨA ĐẤT HIỂM XỬ LÝ KHÍ THẢI Lò ĐỐT RÁC Y TẾ

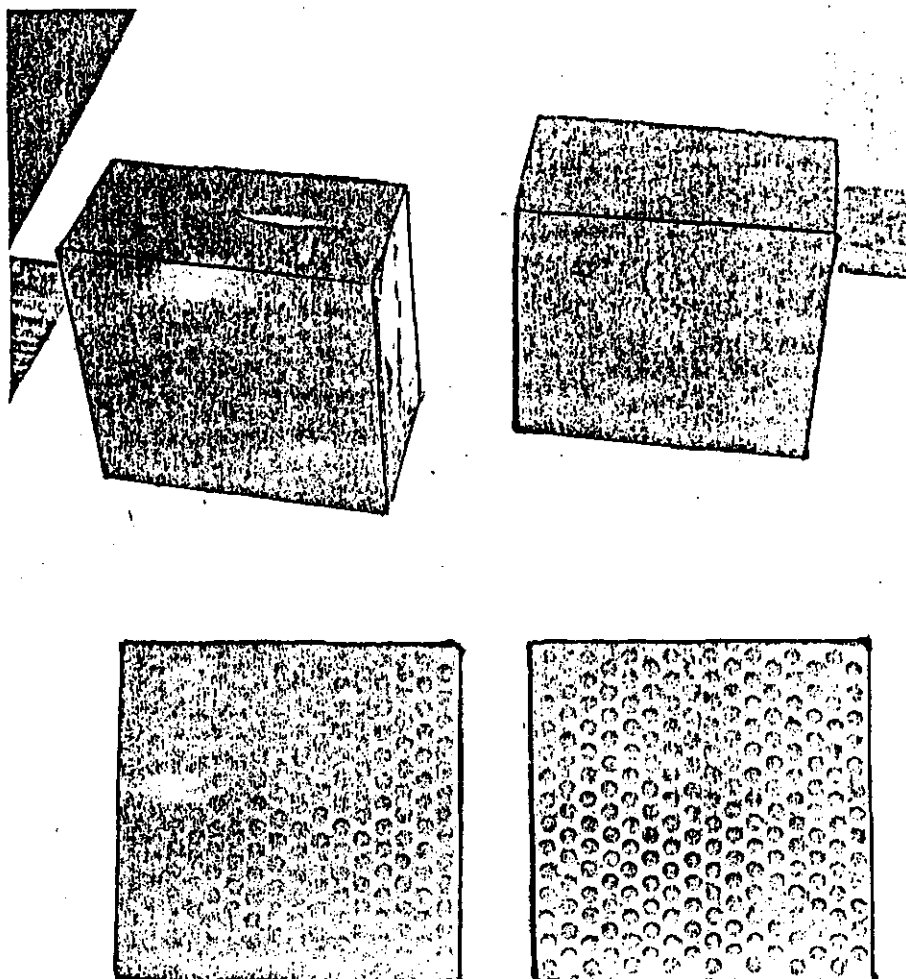
Các chất thải bệnh viện với các thuộc tính sinh học, lý học và hoá học khác hẳn so với rác thải sinh hoạt nên trong quá trình đốt, chúng biến thành thể hơi có mùi khó chịu và độc hại lan tỏa vào không trung ở nhiệt độ thấp khoảng 80 - 300°C trước khi đạt điểm cháy. Do đó việc xử lý loại rác này rất phức tạp về phương diện kỹ thuật.

Giải pháp xử lý khí thải loại này hiệu quả nhất là dùng xúc tác ba chức năng. Ưu điểm của loại xúc tác là giúp xúc tiến quá trình đốt triệt để vì khí trước khi được thoát ra ngoài qua ống khói phải đi qua nhiều lớp xúc tác nên bảo đảm cháy triệt để và chỉ cho ra khí "sạch" là hơi nước và CO₂. Cơ chế và nguyên lý làm việc của loại xúc tác này đã được trình bày ở phần đầu.

Cần phải nhấn mạnh rằng: Công nghệ xử lý khí thải là công nghệ "cuối nguồn". Do đó việc bố trí sắp xếp thiết bị xúc tác đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong việc nâng cao hiệu quả chuyển hoá xử lý khí thải từ khí độc sang khí "sạch" để phát thải thân thiện với môi trường (xem Hình 5). Chúng tôi đã ứng dụng công nghệ này để xử lý cho lò đốt rác Camat - OX tại Nghệ An và Sóc Sơn - Hà Nội từ đầu năm 1997, đến nay vẫn hoạt động tốt. Tuy thế cần phải hoàn thiện công nghệ chế tạo để nâng cao hiệu quả và ứng dụng rộng rãi trong việc xử lý khí thải lò đốt rác y tế nói chung.

1. Hoàn thiện công nghệ chế tạo Monolith:

Hệ thống xử lý khí thải lò đốt rác y tế là loại thiết bị mang tính công nghiệp, có kích thước và quy mô lớn. Tính chất và thành phần khí thải phức tạp hơn các loại khí thải của động cơ đốt trong. Do đó chế tạo monolith đòi hỏi có kích thước và hình dáng phải khác với monolith xúc tác khí thải ô tô - xe máy. Học tập các thiết bị xúc tác khí thải của các hãng như SIEMENS của Đức hay của Nippon Shokubai Co., Ltd của Nhật. Chúng tôi đã thiết kế để chế tạo monolith hình hộp vuông để có thể sắp xếp theo kích thước lớn nhỏ tùy ý của thiết bị (theo công suất đốt của lò). Kiểu mới của monolith loại này được trình bày trên Hình 15.



Hình 15: Monolith xúc tác khí thải lò đốt rác y tế

Công nghệ chế tạo tuân thủ theo quy trình, được mô tả trên Hình 6. Để nâng cao chất lượng sản phẩm đã sử dụng quy trình tổng hợp xúc tác bằng phương pháp Sol-gel.

2. Kết quả thử nghiệm:

Hỗn hợp xúc tác khí thải LCM-CE được sử dụng cho lò đốt rác y tế Camat-OX của Viện khoa học vật liệu chế tạo đã làm việc trên 4 năm nay vẫn tốt. Loại lò Camat - OX đốt bằng điện, nay chúng tôi chế tạo và nâng cấp đem thử trong thiết bị xử lý khí thải cho lò Camat - GX đốt bằng LPG-GAS và dầu (xem Hình 16). Các kết quả đo đặc nồng độ khí trong lòng ống khói của Trung tâm đo lường quốc gia - Bộ Khoa học - Công nghệ - Môi trường đều thấy nằm dưới tiêu chuẩn Việt Nam - TCVN 6560-1999 nhiều lần (xem Bảng 12 và Phụ lục 2).

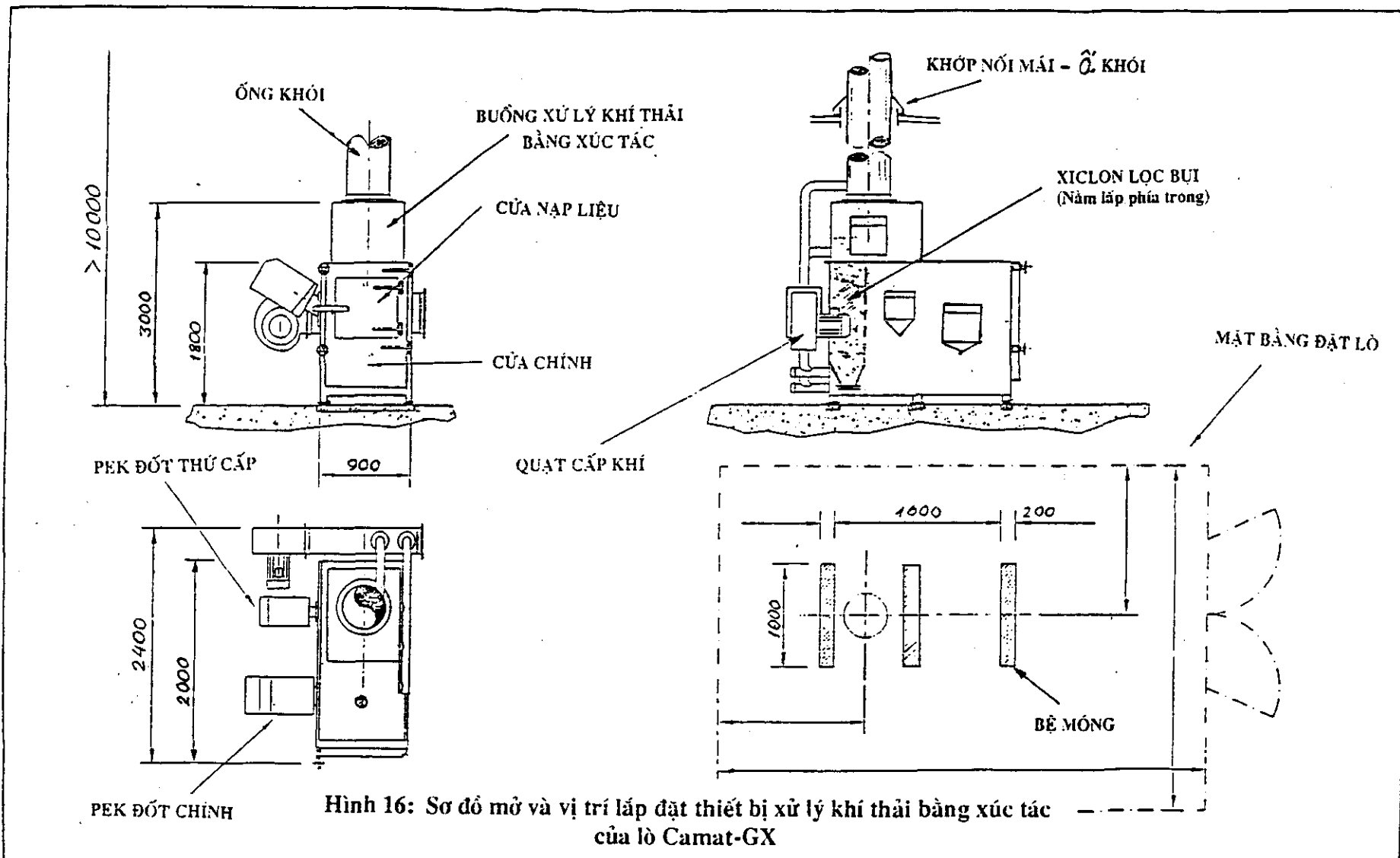
Bảng 12: Nồng độ khí sau khi thiết bị xúc tác lọc khí thải của lò Camat - GX

TT	Thông số	Phương pháp thử	Đơn vị	Kết quả	TCCP (TCVN 6560-1999)
- Nhiệt độ lò thứ cấp: 1.100°C					
- Nhiệt độ lò sơ cấp: 800°C					
1	Bụi	TCVN 5977-1995	mg/m ³	12.6	100
2	CO	NEA	mg/m ³	61	100
3	NO _x	ISO 6768-85	mg/m ³	61	350
4	SO _x	ISO 11632-98 (E)	mg/m ³	52	300
5	HCl	QTTN	mg/m ³	29	100
6	Cd	QTTN & VA241/4	mg/m ³	0.09	1
7	Pb	QTTN & VA241/4	mg/m ³	0.16	2
8	Hg	QTTN & VA96	mg/m ³	< 0.5	0.5

3. Kết luận đề tài xúc tác khí thải lò đốt rác y tế:

Đề tài đã bám sát mục tiêu đề ra là: *Xây dựng* công nghệ và chế tạo vật liệu xúc tác làm sạch khí thải chứa đất hiếm của lò đốt rác y tế. Tập thể tác giả mong muốn được sự ủng hộ của Lãnh đạo và đồng nghiệp, tuyên truyền giúp đỡ để sớm được đưa vào ứng dụng rộng rãi.

35



PHỤ LỤC

- 1- KẾT QUẢ ĐO ĐỘ BỀN CƠ HỌC CỦA MONOLITH XÚC TÁC KHÍ THẢI Ô TÔ.
- 2- KẾT QUẢ ĐO ĐẶC NỒNG ĐỘ KHÍ THẢI Lò ĐỐT RÁC Y TẾ CAMAT-OX VÀ CAMAT - GX.
- 3- HÌNH ẢNH Lò ĐỐT RÁC CAMAT - OX VÀ CAMAT - GX.



TỔNG CỤC HIỆU CHUẨN ĐO LƯỜNG CHẤT LƯỢNG
(Directorate for Standards and Quality)

TRUNG TÂM ĐO LƯỜNG
(Vietnam Metrology Institute)

Add: Đường Hoàng Quốc Việt - Nghĩa Đô - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84-4) 8361872 - 8343060; Fax: (84-4) 8344260; Email: vmi@tpt.vn

**GIẤY CHỨNG NHẬN
KẾT QUẢ ĐO, THỬ NGHIỆM**
(Measurement & Testing Certificate)

Số (N°): **V03.CN6.006.01**

Tên đối tượng đo/ thử nghiệm (Object): **Monolith khí thải**

Kiểu (Type): **Hình trụ** Số (Serial N°): **01-04, M1-M4**
Cơ sở sản xuất (Manufacturer): **Phòng vật liệu gốm và xúc tác - Viện Khoa học Vật liệu**
Đặc trưng kỹ thuật (Technical Specification): **Thử lực nén vỡ mẫu**

Cơ sở sử dụng (Customer): **Viện Khoa học Vật liệu**

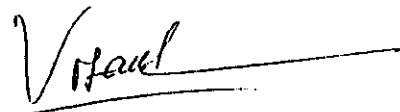
Phương pháp thực hiện (In accordance with):

Kết quả (Results): **Nén phân tải đồng đều trên bề mặt mẫu**

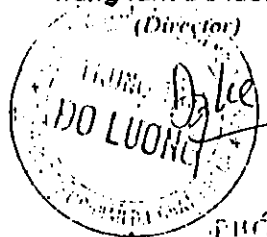
Xem kết quả đo trang sau

Ngày **29** tháng **12** năm **2000**
(Date of Calibration)

Trưởng phòng thí nghiệm
(Head of the calibration Laboratory)


Võ Sanh

Trưởng Giám đốc
Trung tâm Đo lường
(Director)



PHÓ GIÁM ĐỐC
Đặng Lễ

Trang: **1/2**
(N° of pages)

Không được sao chép rời khi giấy chứng nhận có nhiều trang nếu không được sự đồng ý của Trung tâm Đo lường
(This certificate may not be reproduced other than in full except with the permission of VMI)

KẾT QUẢ ĐO, THỬ NGHIỆM

(Measurement & Testing results)

Loại mẫu	Ký hiệu mẫu	Đường kính mẫu (mm)	Chiều cao mẫu (mm)	Lực nén (N)
1000 lỗ	O1	90 (63,6 cm ²)	45	1485 / 63,6 cm ² = 23,6 N/cm ²
1000 lỗ	O2	90	45	1500
1000 lỗ	O3	90	45	1490
1000 lỗ	O4	90	45	1488
V34/63,6 = 6,8.10 ⁻⁷ cm ²				
600 lỗ	M1	60 (28,3 cm ²)	35	1483 / 28,3 = 52,4 N/cm ²
600 lỗ	M2	60	35	1485
600 lỗ	M3	60	35	1480
600 lỗ	M4	60	35	1490

Hà nội ngày 20 tháng 12 năm 2000

Người thực hiện



Ngô Hưng Phong

Trang 2/2
(Nº of pages)

Kèm theo giấy chứng nhận kết quả đo số (attached to certificate Nº): KCS.006.006.01
Ngày 29 tháng 12 năm 2000
(Dated)

PHIẾU KIỂM NGHIỆM

Camat-OX

Mẫu kiểm nghiệm: Khí không khí CO ; NO_2 ; NH_3

Yêu cầu kiểm nghiệm: Không khí

Nơi gửi: Lê Văn Tuấn TIKHIN và EN quốc gia

Vị trí lấy mẫu: Lô Hưu Đã khai Y tế TIKHIN và EN Nghệ An

Ngày lấy mẫu: 18 8 1997

Ngày kiểm nghiệm: 18 8 1997

KẾT QUẢ

TT	CHỈ SỐ HOÁ HỌC	CO	NO_2	NH_3
1	Lấy tại Lô Hưu	0,015	0	0
2	Nhà C.H. K. L. (bên ngoài)	0,01	0	0
3	Lấy trên gác	0,01	0	0
4	Lấy trên gác (cách 10 m)	0,01	0	0

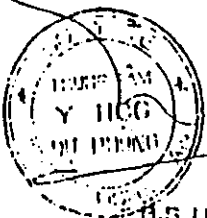
Nhận xét:

Các mẫu không khí trên nằm trong giới hạn cho phép: $CO = 0,05 \text{ mg/l}$; $NH_3 = 0,002 \text{ mg/l}$
 $NO_2 = 0,005 \text{ mg/l}$

PHÒNG CÔNG SỞ T. P. HÀ NỘI
CHỨNG NHẬN
SAO Y BẢN CHÍNH

GIÁM ĐỐC TRUNG TÂM YHDP NGHỆ AN

Vinh, ngày 5 tháng 8 năm 1997
PHÒNG HOÁ HỌC



NGUYỄN THANH TÚ
CÔNG CHỨNG VIÊN

Số 2000.1.01.36.../TN...5...

Trang 1/1

KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM

Camat - GX

1. Tên mẫu: Khí thải lò thiêu rác y tế CAMAT - GX
2. Khách hàng: Viện khoa học Vật liệu
3. Thời gian lấy mẫu: Từ 10^h45 đến 11^h30 ngày 16/12/2000.
4. Điều kiện thời tiết: Trời nắng, nhiệt độ 25 – 29^oC.
5. Cán bộ lấy mẫu và phân tích: Nguyễn Quốc Tuấn, Nguyễn Ngọc Châm, Phan Ngọc Toàn, cán bộ phòng Môi trường, Trung tâm TC - DL - CL 1.

STT	Thông số	Phương pháp thử	Đơn vị	Kết quả	TCCP (TCVN 6560-1999)
- Nhiệt độ lò thử cấp: 1.100 ^o C					
- Nhiệt độ lò sơ cấp: 800 ^o C					
1	Bụi	TCVN 5977-1995	mg/m ³	12.6	100
2	CO	NEA	mg/m ³	61	100
3	NO _x	ISO 6768-85	mg/m ³	61	350
4	SO _x	ISO 11632-98(1)	mg/m ³	52	300
5	HCl	QTIN	mg/m ³	29	100
6	Cd	QTIN & VA241/4	mg/m ³	0.09	1
7	Pb	QTIN & VA241/4	mg/m ³	0.16	2
8	Hg	QTIN & VA96	mg/m ³	<0.5	0.5

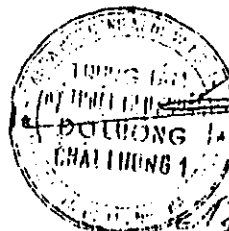
T M Thử nghiệm viên

Hà nội, ngày 27 tháng 12 năm 2000

TUQ Giám đốc

Trưởng phòng TN5

Nguyễn Ngọc Châm



Nguyễn Quốc Tuấn

1. Phần kết quả này chỉ có giá trị đối với mẫu thử do khách hàng đưa tới.

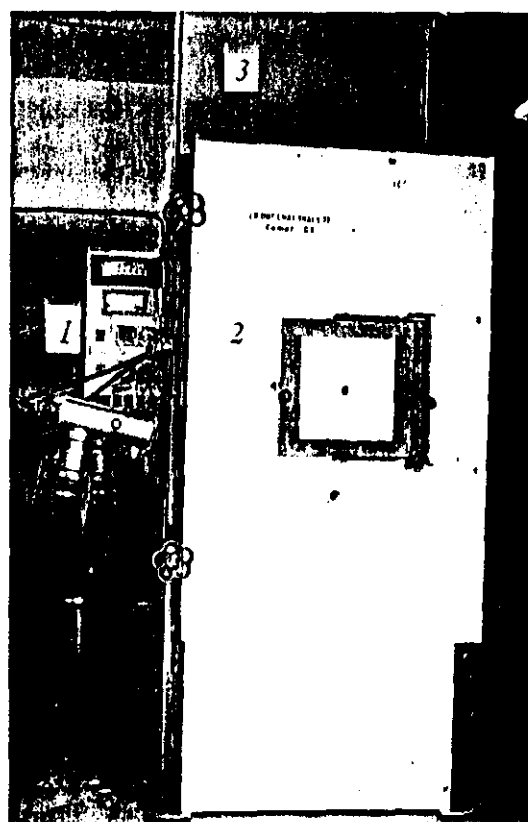
2. Không được trích sao một phần kết quả này nếu không được sự đồng ý của Trung tâm Kỹ thuật 1.

3. Tên mẫu và tên khách hàng được ghi theo yêu cầu của khách hàng.

TN/BM/002 Tg 1

TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU
Đường Hoàng Quốc Việt - Quận Cầu Giấy - Hà Nội

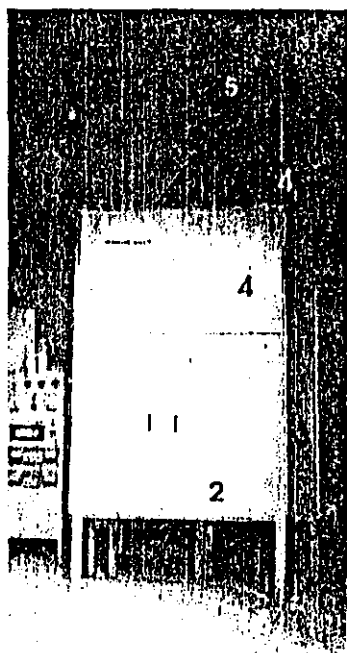
LÒ ĐỐT CHẤT THẢI Y TẾ
CAMAT - MODEL GX
Có xử lý khí thải bằng công nghệ xúc tác



- 1 - Hệ điều khiển*
- 2 - Buồng đốt 2 cấp*
- 3 - Buồng xử lý khí thải*

TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU
Đường Hoàng Quốc Việt - Quận Cầu Giấy - Hà Nội

LÒ ĐỐT CHẤT THẢI Y TẾ
CAMAT-OX
Có xử lý khí thải qua xúc tác khí thải



- 1 - Hệ điều khiển
- 2 - Lò sấy
- 3 - Lò đốt
- 4 - Buồng xử lý khí thải
- 5 - Ống khói

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU
Trung tâm nghiên cứu ăn mòn

**NGUYÊN CỨU KHẢ NĂNG
SỬ DỤNG CÁC CATION ĐẤT HIẾM
ĐỂ BẢO VỆ KIM LOẠI KHỎI ĂN MÒN**

**Báo cáo tóm tắt kết quả đề tài nhánh
cấp Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia
(Đề tài 2 năm 1998-1999).**

Chủ trì đề tài: PGS. PTS. Nguyễn Việt Huệ

Tham gia: KS. Trần Bích Thu

Cử nhân: Nguyễn Tuyết Mai

Cử nhân: Nguyễn Việt Hà

Hà nội 1999

1. ĐẶT VẤN ĐỀ.

Các nguyên tố hiếm, đất hiếm (trong báo cáo này gọi chung là nguyên tố hiếm), muối, cũng như oxit của chúng đã được sử dụng đa dạng trong thực tế. Theo [1], nguyên tố hiếm đã được sử dụng làm phân bón, chất tạo màu cho thủy tinh, nguyên tố luyện trong các hợp kim có tính năng đặc biệt như hợp kim sắt từ Ne - Fe - Bo. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, nguyên tố hiếm có thể được sử dụng để nâng cao độ bền ăn mòn của kim loại dưới dạng nguyên tố luyện cho hợp kim, như chất ức chế ăn mòn hoặc để tạo lớp phủ bảo vệ trên bề mặt kim loại [3-8].

Nội dung đề tài nhánh cấp Trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ quốc gia trong 2 năm 1998-1999, được xác định như sau:

- 1- Đánh giá khả năng bảo vệ kim loại của các cation đất hiếm. Lựa chọn loại đất hiếm, nồng độ, cũng như hiệu quả bảo vệ cho các kim loại
- 2- Xây dựng quy trình tạo màng bảo vệ trên bề mặt kim loại và đánh giá độ bền ăn mòn của chúng
- 3- Tìm khả năng triển khai

Nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của các muối đất hiếm Y, La và Ce trên sắt, nhôm, đồng với mục đích:

* Đối với đồng: để bảo vệ, bảo trì các chi tiết trang trí xây dựng, di tích lịch sử, đền chùa... cũng như các tượng đài, phù điêu và đồ dùng bằng đồng, đồng trong khí tài (vũ đạn...)

* Đối với nhôm:

- Nhôm là vật liệu xây dựng ngày càng được sử dụng nhiều. Để làm vật liệu xây dựng, chi tiết nhôm phải có độ bền ăn mòn và trang trí (có màu sắc thích hợp). Có thể sử dụng quy trình xử lý trong muối đất hiếm để tạo màng bề mặt vừa bảo vệ nhôm khỏi ăn mòn trong công trình xây dựng, vừa đảm bảo khả năng trang trí (tạo màu)
- Hiện nay việc bảo quản các máy bay dân sự và quân sự trong quá trình khai thác cũng như lưu kho là vấn đề chưa có giải pháp và là rất bức bách ở Việt nam. Chúng tôi hy vọng các kết quả nghiên cứu của đề tài trên hợp kim nhôm, sẽ mở ra khả năng sử dụng để bảo quản cho các phương tiện đó.

2- PHẦN THỰC NGHIỆM.

* Thiết bị nghiên cứu: Potentiostat STANDFORD. Software CMS100

* Dung dịch nghiên cứu: NaCl 3,5%; 0,5% và 0,1%

* Vật liệu: - Thép xây dựng Việt nam (0,11C).
- Nhôm 99,9% và hợp kim máy bay (Liên xô), ký hiệu 7075.
- Đồng 99,9% (Liên xô)

* Các muối nguyên tố hiếm do Phân viện nguyên tố hiếm. Viện Khoa Học Vật Liệu, cung cấp, có độ sạch đảm bảo. Trước khi chuẩn bị dung dịch nghiên cứu, các muối nguyên tố hiếm được sấy khô ở 110°C đến trọng lượng không đổi. Pha dung dịch muối nguyên tố hiếm 1%. Dung dịch này sau đó được chuẩn lại bằng phương pháp hoá học để kiểm tra nồng độ. Các dung dịch muối nguyên tố hiếm có nồng độ (%) là: 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 được pha từ dung dịch 1% trên theo phương pháp pha loãng thể tích.

* Phương pháp: Đo đường cong phân cực
Đo điện trở phân cực.
Phương pháp trọng lượng

3- KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

A. NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI CỦA CÁC MUỐI NGUYÊN TỐ HIẾM

a- Bằng phương pháp điện hoá.

ĐỐI VỚI THÉP

Đường cong phân cực

Dạng đường cong phân cực của thép khi có mặt các muối clorua đất hiếm được nêu trên hình 1. Đường cong phân cực cho thấy sắt không bị thụ động rõ rệt trong dung dịch muối đất hiếm.

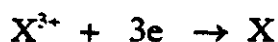
Điện trở phân cực.

Đường cong đo để tính toán điện trở phân cực nêu trên hình 2. kết quả tính toán nêu trên bảng 1. Từ điện trở phân cực tính được tốc độ ăn mòn. Quan hệ giữa tốc độ ăn mòn và nồng độ muối nguyên tố hiếm nghiên cứu nêu trên hình 3. Hình vẽ cho thấy tốc độ ăn mòn khi có muối CeCl_3 , tức là hiệu quả bảo vệ của CeCl_3 cao và khá ổn định. Tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch 0,1% khoảng $3\mu\text{m}/\text{năm}$. Nồng độ clorua ceri tăng lên trên 0,5%, tốc độ ăn mòn có chiều hướng tăng, có lẽ khi hàm lượng Ce^{3+} trong dung dịch lớn, màng bị xốp. Hai muối YCl_3 và LaCl_3 cũng có khả năng ức chế ăn mòn thép, nhưng thấp hơn muối Ceri. Hiệu quả bảo vệ cao nhất của YCl_3 trong khoảng nồng độ 0,001-0,1%. Ở các nồng độ lớn hơn, tốc độ ăn mòn lại cao. Hiệu quả bảo vệ thép của LaCl_3 không cao và không ổn định.

ĐỐI VỚI ĐỒNG.

Đường cong phân cực

Đường cong phân cực của đồng trong dung dịch NaCl 3,5% có các muối nguyên tố hiếm có dạng như trên các hình 4. Đồng thụ động khá rõ trong điều kiện nghiên cứu, miền thụ động kéo dài gần 300mV, từ -200mV cho đến +100mV, dòng thụ động khoảng $0,5 \cdot 10^{-5} - 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Đường cong catot cũng có dạng đặc biệt, có thể có phản ứng nhận điện tử như sau:



X sẽ tham gia tạo các dung dịch rắn trên bề mặt khi hình thành màng bảo vệ. Đây là vấn đề có liên quan đến cơ chế quá trình hình thành màng, nhưng chưa có điều kiện nghiên cứu kỹ trong đề tài.

Điện trở phân cực

Dựa trên đường cong đo điện trở phân cực, có thể tính toán các thông số điện hoá của điện cực đồng trong các dung dịch chứa các muối nguyên tố hiếm khác nhau, kết quả nêu trên bảng 2. Đường cong biểu diễn tốc độ ăn mòn đồng trong các dung dịch có các muối nguyên tố hiếm với nồng độ khác nhau được nêu trên hình 5. Từ đó, ta thấy, muối

CeCl_3 có hiệu quả bảo vệ đồng cao nhất trong các muối nghiên cứu. Hiệu quả bảo vệ cao ngay ở nồng độ 0,05%. Nồng độ muối tăng lên, hiệu quả bảo vệ gần như không đổi. Muối YCl_3 có hiệu quả bảo vệ đồng cao trong khoảng nồng độ 0,05-0,5%; trên 0,5% tốc độ ăn mòn đồng có xu hướng tăng. Muối LaCl_3 hầu như không thể hiện khả năng bảo vệ đồng.

ĐỐI VỚI NHÔM.

Đường cong phân cực

Đường cong phân cực của nhôm khi có mặt các muối đất hiếm có dạng như nêu trên các hình 6. Trên các đường cong có xuất hiện miền thụ động, nhưng không rõ ràng. Chẳng hạn nhôm trong 0,1% YCl_3 thụ động trong khoảng thế chưa đầy 100mV. Tuy nhiên, dòng hoà tan kim loại trong miền thụ động rất bé, khoảng $0,5 \cdot 10^{-6} - 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. So sánh các đường cong phân cực của nhôm trong các dung dịch nghiên cứu khác nhau, không thấy có sự khác nhau rõ rệt trên nhánh catot.

Điện trở phân cực

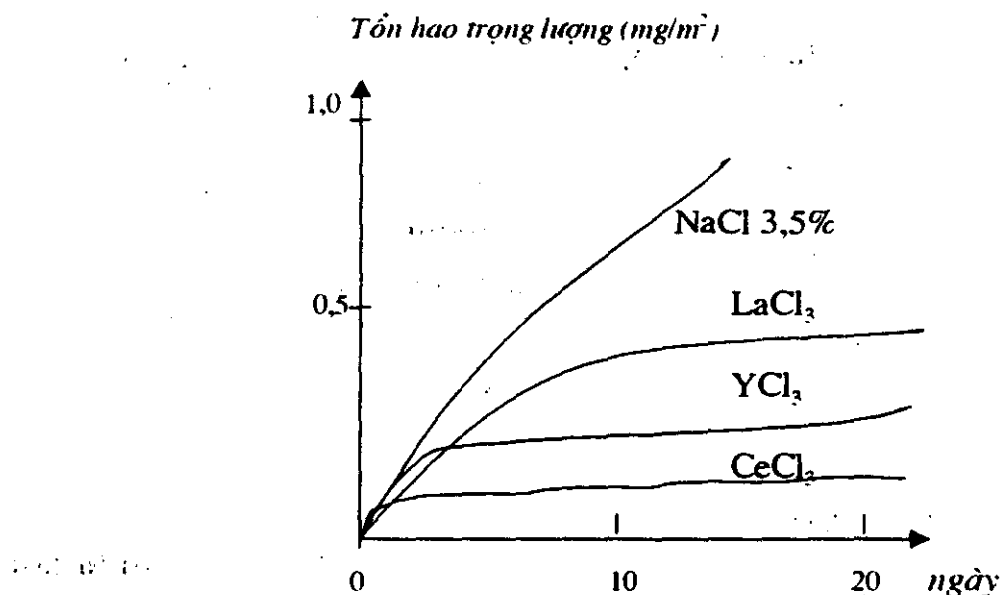
Các thông số điện hoá và tốc độ ăn mòn tính được bằng phương pháp điện hoá nêu trên bảng 3. Quan hệ giữa tốc độ ăn mòn và nồng độ các muối nguyên tố hiếm nêu trên hình vẽ 7. Từ hình vẽ ta thấy muối La và Y chỉ có khả năng bảo vệ nhôm ở khoảng nồng độ nhỏ và hẹp, từ khoảng 0,001-0,1. Nồng độ các muối này tăng, hiệu quả bảo vệ nhôm lại giảm. Ưu việt nhất vẫn là muối CeCl_3 . Muối này có khả năng bảo vệ nhôm ở mọi khoảng nồng độ nghiên cứu. Điều này có ý nghĩa công nghệ vì trong thực tế, vì những lý do khác, nồng độ chất ức chế trên bề mặt kim loại rất khác nhau, ngay trên những vùng nồng độ bé, kim loại vẫn được bảo vệ. Độ an toàn vì vậy là cao hơn.

b- Đánh giá hiệu quả bảo vệ của các muối đất hiếm bằng phương pháp trọng lượng

Tốc độ ăn mòn kim loại theo phương pháp trọng lượng trong dung dịch muối ăn có chứa các muối đất hiếm đã được xác định. Từ kết quả đo điện hoá, nồng độ các chất ức chế được chọn là 0,1%, tức là nồng độ có hiệu quả ức chế ăn mòn cao nhất cho các kim loại. Để tính tốc độ ăn mòn, đã xác định chính xác trọng lượng mẫu nghiên cứu trước và sau khi

thử nghiệm. Dung dịch tẩy gỉ là: 500 ml axit phosphoric ($d = 1,69\text{g/ml}$) + 20 g Crom trioxit cho 1 lít dung dịch (theo ASTM G1-81)

Kết quả thu được nêu trên hình 8

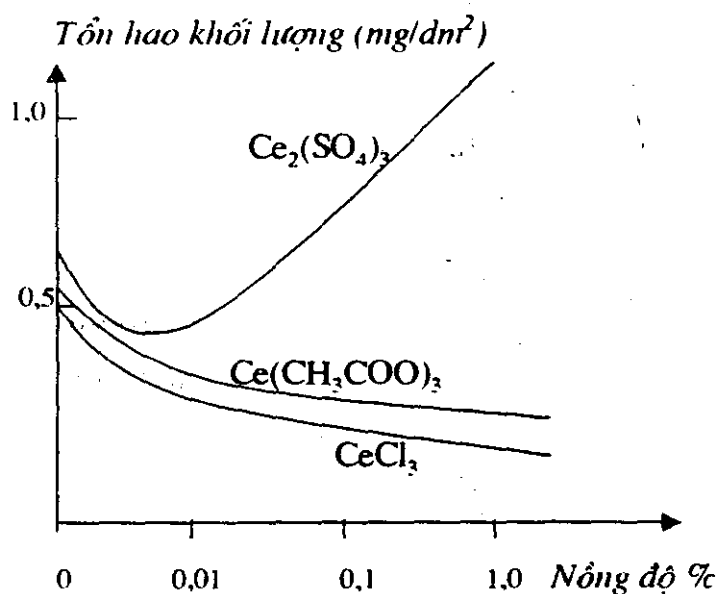


Hình 8: Sự phụ thuộc tổn hao khối lượng của nhôm vào thời gian trong dung dịch muối ăn có mặt các muối đất hiếm khác nhau

Từ đồ thị có thể thấy, ở nồng độ 0,1 %, các muối đất hiếm LaCl_3 , YCl_3 , CeCl_3 đều ức chế hòa tan nhôm trong môi trường xâm thực mạnh. Đối với ytri và ceri clorua, chỉ sau 3-4 ngày, các chất ức chế đã phát huy tác dụng tốt, tốc độ ăn mòn từ ngày đó đạt giá trị bé và hầu như không đổi. Với ytri, thời gian hoàn thiện màng cũng khoảng 3-4 ngày, tuy nhiên tốc độ ăn mòn nhôm trong dung dịch có YCl_3 vẫn cao hơn so với CeCl_3 . Đối với LaCl_3 , màng hoàn thiện lâu hơn và khả năng bảo vệ không cao. Sau khoảng 20 ngày, tốc độ ăn mòn khi có LaCl_3 giảm đi 70-80 % so với dung dịch muối ăn không có cation nguyên tố hiếm. Muối YCl_3 làm giảm tốc độ ăn mòn phần ba, còn CeCl_3 giảm đi một nửa so với LaCl_3 .

c- Ảnh hưởng của các anion khác nhau đến hiệu quả bảo vệ của các muối nguyên tố hiếm.

Để đánh giá ảnh hưởng của các anion đến khả năng bảo vệ của các muối nguyên tố hiếm, các muối clorua, axetat và sunfat đã được khảo sát. Phương pháp sử dụng là đo điện trở phân cực. Kết quả nêu trên hình 9.



Hình 9: Hiệu quả bảo vệ nhôm của muối đất hiếm với các anion khác nhau

Như vậy, trong dung dịch các anion khác nhau, hiệu quả bảo vệ của các muối clorua và axetat cao hơn. Có lẽ các muối clorua cũng như axetat hoạt hóa tốt bề mặt nhôm, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ và tạo màng. Các muối sunfat có hiệu quả bảo vệ ở nồng độ bé, nồng độ cao, hiệu quả bảo vệ giảm; ở nồng độ 0,1% , tốc độ ăn mòn cao hơn trong dung dịch NaCl 3,5%. Có lẽ khi có mặt các anion sunfat, điều kiện bề mặt không thuận lợi cho quá trình hấp phụ và tạo màng, cũng có thể chính các anion này đã gây khó khăn cho quá trình.

B. QUY TRÌNH TẠO MÀNG ĐẤT HIẾM TRÊN NHÔM

Để màng bảo vệ trên nhôm hình thành tốt, đảm bảo hiệu quả bảo vệ cao, điều cốt yếu là phải có quy trình làm sạch bề mặt và tạo màng tối ưu.

a - Quy trình làm sạch bề mặt nhôm

Đã nghiên cứu các dung dịch và các chế độ làm sạch bề khác nhau như nêu trong bảng 4 .

Mẫu sau khi xử lý trong các dung dịch đó, được tạo màng trong CeCl_3 . Kiểm tra độ nhạy cũng như quá trình hình thành màng và so sánh tính chất màng tạo ra, từ đó chọn lựa dung dịch và chế độ thích hợp tương ứng.

Bảng 4: Thành phần dung dịch và chế độ làm sạch bề mặt nhôm

Thứ tự	Thành phần dung dịch	Nồng độ	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (gv)
1	Axit phosphoric, 1,59		Nđ phòng	30
2	Axit Cromic		Nđ phòng	30
3	Cromic+phosphoric	50/50	Nđ phòng	30
4	Phosphoric + NaCl			30
5	NaOH + NaF	10-20% 10-20 g/l	60-90	60
6	Phosphoric (1,59) + Sunfuric (1,84) + Nitric (1,38)	800 150 50	85-120	15-20
7	Sunfuric (1,84) + CeCl_3	10-20%	Nđ phòng	30
8	NaOH + NaCl	125-150 g/l 25-35 g/l	50-60	30-60
9	Phosphoric (1,59) + Oxalic	1500-1600g/l 40-55 g/l	60-75	60
10	Phosphoric (1,59) + Oxalic	540-860 g/l 40-55 g/l	60-75	60
11	Phosphoric (1,59) + CrO_3	50 ml 20 g	90-100	60

Kết quả cho thấy, tẩy nhôm và làm bóng trong dung dịch 11 cho kết quả tốt nhất. Mẫu xử lý trong dung dịch này nhanh chóng tạo màng chất lượng cao.

b - Quy trình tạo màng trên nhôm:

Trong khuôn khổ đề tài, chúng tôi tập trung nghiên cứu quy trình mạ hoá học, quy trình đơn giản và dễ dàng áp dụng trong thực tế nước ta hiện nay.

Mạ hoá học nguyên tố hiếm lên nhôm được thực hiện với các chất oxy hoá sau:

- oxy không khí
- H_2O_2
- thuốc tím ($KMnO_4$)
- persunfat ($S_2O_8^{2-}$)
- molybdat (MoO_4^{2-})
- hỗn hợp các chất oxy hoá trên

Từ những kết quả nghiên cứu, có thể rút ra các nhận xét:

- Với chất oxy hoá là oxy tự nhiên, màng tạo ra khá mịn, bền, khả năng bảo vệ tốt, tuy nhiên, thời gian tạo màng dài, phải trên 20 ngày.
- Với H_2O_2 , quá trình tạo màng nhanh, chỉ khoảng 20-30 phút màng đã hình thành, tuy nhiên màng tạo ra thường xốp, bám dính kém. H_2O_2 hoạt động tốt trong trường hợp nồng độ muối Ceri nhỏ, nhiệt độ không cao. Ưu điểm là quy trình đơn giản, nhưng dung dịch không thật ổn định.
- Tất cả các chất oxy hoá khác đều tương tự H_2O_2
- Xử lý bề mặt nhôm với chất oxy hoá là hỗn hợp thuốc tím và persunfat là tốt hơn. Thời gian xử lý nhanh, màng tạo ra vàng đều, bám dính tốt, tốc độ tạo màng vừa phải, đảm bảo tuổi thọ làm việc của dung dịch trong thời gian dài.

Từ những kết quả đó đã chọn hai chất oxy hoá là H_2O_2 và hỗn hợp permanganat + persunfat để tạo mẫu thử nghiệm. Đã chế tạo 300 mẫu với các chế độ như sau:

- Đối với H_2O_2 : nhiệt độ ($^{\circ}C$): 20, 30, 40, 50, 60, 70; thời gian (phút): 30, 60, 0,5 ngày, 1, 2, 3...ngày
- Đối với hỗn hợp chất oxy hoá: nhiệt độ ($^{\circ}C$): 15, 20, 30, thời gian (phút): 10, 20, 30, 60.

Đánh giá khả năng bảo vệ của màng tạo ra trên bề mặt nhôm dựa vào thể đánh thùng màng, tức là thể tại đó dòng ăn mòn trên nhánh anot của đường cộng phân cực tăng vọt. Dung dịch nghiên cứu là NaCl 3.5%

So sánh các đường cong nêu trên hình vẽ 10, 11, 12, 13... có thể kết luận:

- Đối với chất oxy hoá là H_2O_2 , quá trình tạo màng tốt nhất ở nhiệt độ $30^\circ C$, trong thời gian 30 phút, nồng độ muối $CeCl_3$ là 0,01 %
- Với hỗn hợp thuốc tím + persulfat, xử lý tạo màng tốt nhất ở $20^\circ C$, trong thời gian 20 phút. Ưu điểm của dung dịch này là có thể sử dụng muối nguyên tố hiếm với khoảng rộng của nồng độ. Đây là dung dịch có thể áp dụng trong thực tế.

4- KẾT LUẬN:

Từ những kết quả nghiên cứu của đề tài trong 2 năm, có thể rút ra các kết luận:

- 1- Các cation nguyên tố hiếm là chất ức chế ăn mòn đối với nhôm, đồng và sắt, trong đó tốt nhất là $CeCl_3$, sau đó là YCl_3 . Hiệu quả bảo vệ của $CeCl_3$ đối với nhôm đạt trên 90%.
- 2- Trong các muối đất hiếm khác nhau, muối clorua có hiệu quả bảo vệ cao và ổn định hơn axetat và sunfat.
- 3- Để tạo màng bảo vệ tốt, dung dịch tẩy gỉ và làm sạch bề mặt nhôm có thành phần là axit phosphoric ($d=1,57$): 50 ml; oxit cromic 20g cho một lít dung dịch.
- 4- Dung dịch mạ hoá học màng nguyên tố hiếm trên nhôm có thành phần và chế độ làm việc như sau:
 $CeCl_3$: 0,1 %; $KMnO_4$ 2,5 g/l; $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,25 g/l. $20^\circ C$. 20 phút

5- TÀI LIỆU THAM KHẢO.

- 1- GS.TS. Đặng Vũ Minh. Nguyên tố hiếm và khả năng ứng dụng. Tổng luận phân tích, Trung tâm KHTN & CNQG. 1995.
- 2- B.R.W. Hinton, The Inhibition of Aluminium alloy corrosion by rare earth metal cations, Proceeding of 13 International Corrosion conference, Melbourne 1996.
- 3- B.R.W. Hinton, Corrosion Inhibition with Rare earth Metal Salts. Corrosion, ACA, Australia. 5.1996.
- 4- A.J. Davenport, Investigation of pH effects during Ce sealing of anodised Al. Corrosion Science. 32. 1991, pp653.
- 5- Documentations of Marinetime Research Central, Melbourne - Australia
- 6- B.R.W. Hinton. Application of rare earth elements for corrosion protection, Corrosion 89 (NACE).
- 7- L.Wilson and B.R.W. Hinton, 1988, Australia Patent. PCT/Au88/00060.
- 8- M.F. Pillis, M.A. Cegalla, Role of rare earths in Corrosion control. Proceeding of 13 International Corrosion conference. Melbourne 1996.
- 9- B. Hinton. K. Shankar, Control of corrosion on Aluminium Alloys with corrosion prevention compounds. Proceeding of 13 International Corrosion conference. Melbourne 1996.
- 10- P.K. Lai, B.R.W. Hinton. The corrosion inhibition of mild steel with cerium chloride in Tap Water, Proceeding of 13 International Corrosion conference, Melbourne 1996.
- 11- B. Hinton, A. Hughes, The corrosion protection properties of an hydrated cerium oxide coating on Aluminium. Proceeding of 13 International Corrosion conference, Melbourne 1996.
- 12- Chen Su, Sun Jiqi, A study on cerium-rich conversion coatings for corrosion protection of Aluminium alloys, Proceeding of 11th Asian - Pacific Corrosion Control conference, Viet Nam 1999.
- 13- Yu zong Sen, The rare earth elements and their application. Beijing. 1995

Bảng 1 : Thông số điện hoá trung bình của điện cực Fe trong dung dịch các muối nguyên tố đất hiếm

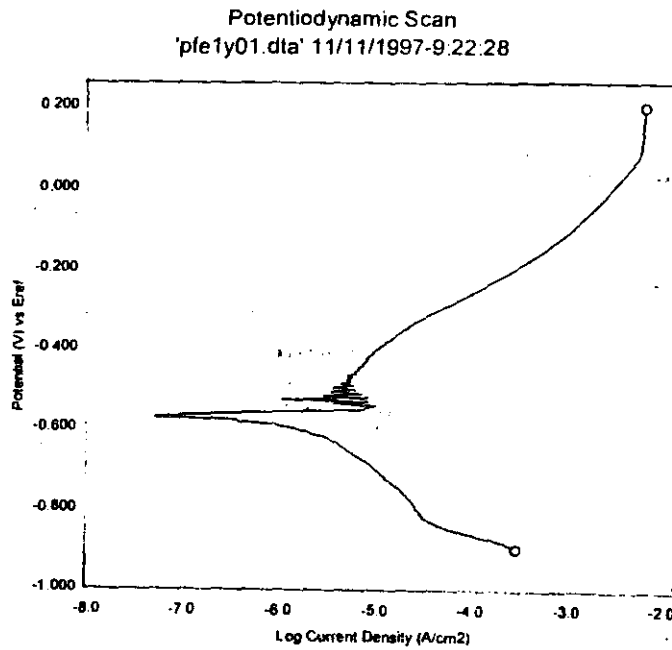
TT	Muối NTH	Nồng độ (%)	E_h (-mV)	I_h (10^{-4} A/cm ²)	Tốc độ ăn mòn μ_h (mpy)	Hiệu quả bảo vệ (%)
1	CeCl ₃	0,01	583,30	0,368	6,2	83,2
2		0,05	580,00	0,450	5,0	86,4
3		0,1	580,20	0,390	3,0	91,8
4		0,5	615,25	0,717	2,8	92,4
5		1,0	623,34	0,367	5,2	85,9
6	LaCl ₃	0,01	617,85	0,310	3,2	91,3
7		0,05	602,90	0,410	10,0	72,9
8		0,1	560,10	2,450	32,0	13,5
9		0,5	548,90	11,880	4,0	89,1
10		1,0	570,45	10,678	20,2	45,4
11	YCl ₃	0,01	569,70	0,349	3,0	91,8
12		0,05	578,80	0,632	3,0	91,8
13		0,1	595,95	0,321	5,0	86,4
14		0,5	640,75	3,415	20,0	45,9
15		1,0		9,876	15,0	59,4
16	NaCl	3,0	669,7	3,924	37,0	

Bảng 2: Thông số điện hoá trung bình của điện cực Cu trong dung dịch các muối nguyên tố hiếm

TT	Muối NTH	Nồng độ (%)	E_{th} (-m V)	I_{th} (10^{-5} A/cm ²)	Tốc độ ăn mòn μ_{th} (mpy)	Hiệu quả bảo vệ (%)
1	CeCl ₃	0,01	234,4	0,072	0,62	22,5
2		0,05	247,4	0,006	0,05	93,7
3		0,1	275,6	0,006	0,05	93,7
4		0,5	273,4	0,003	0,027	96,6
5		1,0	285,5	0,002	0,025	96,8
6	LaCl ₃	0,01	226,2	0,062	0,5	37,5
7		0,05	247,8	0,057	0,4	50,0
8		0,1	266,9	0,063	0,5	37,5
9		0,5	249,9	0,075	0,65	18,7
10		1,0	230,2	0,069	0,63	21,2
11	YCl ₃	0,01	249,1	0,058	0,4	50,0
12		0,05	253,6	0,007	0,06	92,5
13		0,1	231,6	0,0006	0,005	99,3
14		0,5	259,1	0,009	0,09	88,7
15		1,0	262,1	0,075	0,65	18,7
16	NaCl	3,0	219,7	0,468	0,8	

Bảng 4: Thông số điện hoá trung bình của điện cực Al trong dung dịch các muối nguyên tố đất hiếm

TT	Muối NTH	Nồng độ (%)	E_{th} (-mV)	I_{th} (10^{-5} A/cm ²)	Tốc độ ăn mòn μ_{th} (mpy)	Hiệu quả bảo vệ (%)
1	CeCl ₃	0,01	729,0	0,31	2,5	91,9
2		0,05	754,3	0,37	2,57	91,7
3		0,1	794,4	0,27	2,1	93,2
4		0,5	870,3	0,23	2,0	93,5
5		1,0	912,2	0,20	1,9	93,8
6	LaCl ₃	0,01	670,0	0,23	1,9	93,8
7		0,05	701,3	0,45	3,0	90,3
8		0,1	795,8	0,42	2,8	90,9
9		0,5	744,2	3,23	16,0	48,3
10		1	756,6	3,06	15,0	51,6
11	YCl ₃	0,01	786,6	1,70	7,0	77,4
12		0,05	790,5	0,40	2,5	91,9
13		0,1	805,5	0,158	2,0	93,5
14		0,5	760,0	3,125	7,0	77,4
15		1,0	765,2	4,34	20,0	35,4
16	NaCl	3,0	712,5	7,58	31,0	

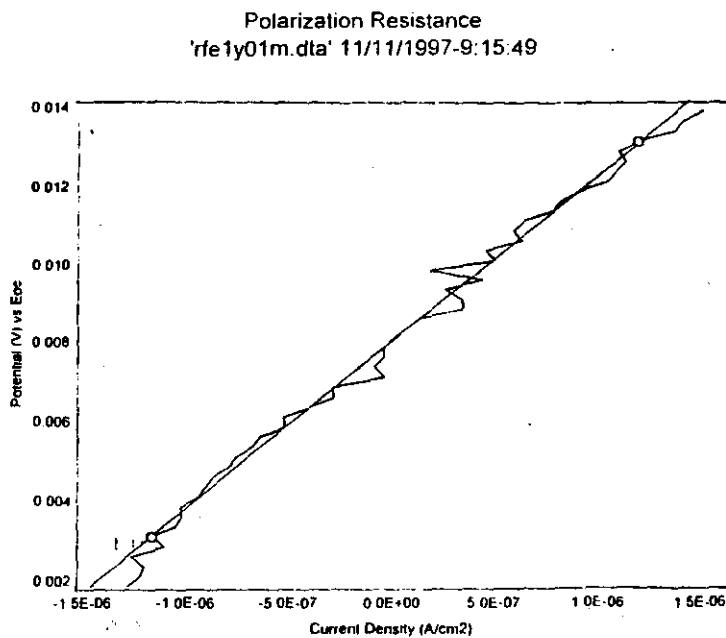


Pstat #1
Scan: -0.9 V to 0.2 V, 5 mV/s, 1 s/pt
EOC: -0.425211 V
Area: 1 cm2
Electrode: 7.87 gm/cm3 55.8 g/Equv
Conditioning: OFF
Delay: ON, 300 s
IR Comp: ON

NOTES

MINMAX RESULTS
Region = -900.0 mV to 195.0 mV
IMin = -2.839E-04 A/cm2 @ -900.0 mV
IMax = 6.215E-03 A/cm2 @ 195.0 mV

H1. Sắt trong dung dịch muối NTH



Pstat #1
Scan: -0.02 V to 0.02 V, 0.125 mV/s, 2 s/pt
EOC: -0.428103 V
Area: 1 cm2
Electrode: 7.88 gm/cm3, 56 g/eqv
Conditioning: OFF
Delay: ON, 300 s
IR Comp: ON

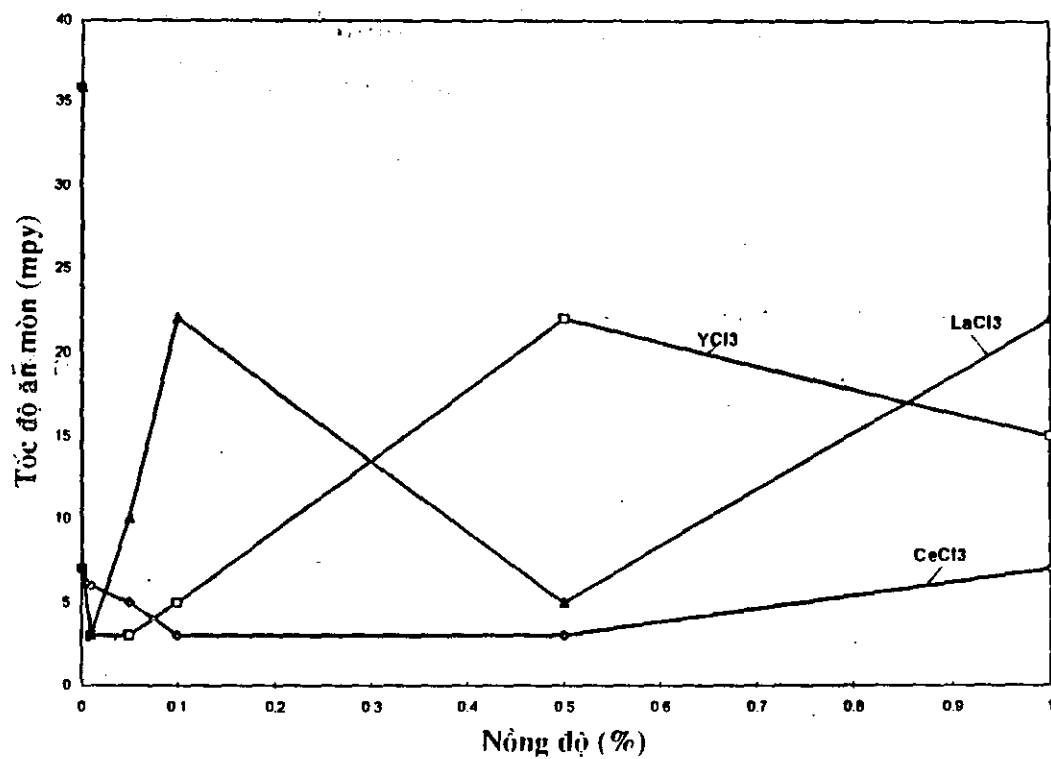
0.01% YCl3 điện cực Fe do lần 1

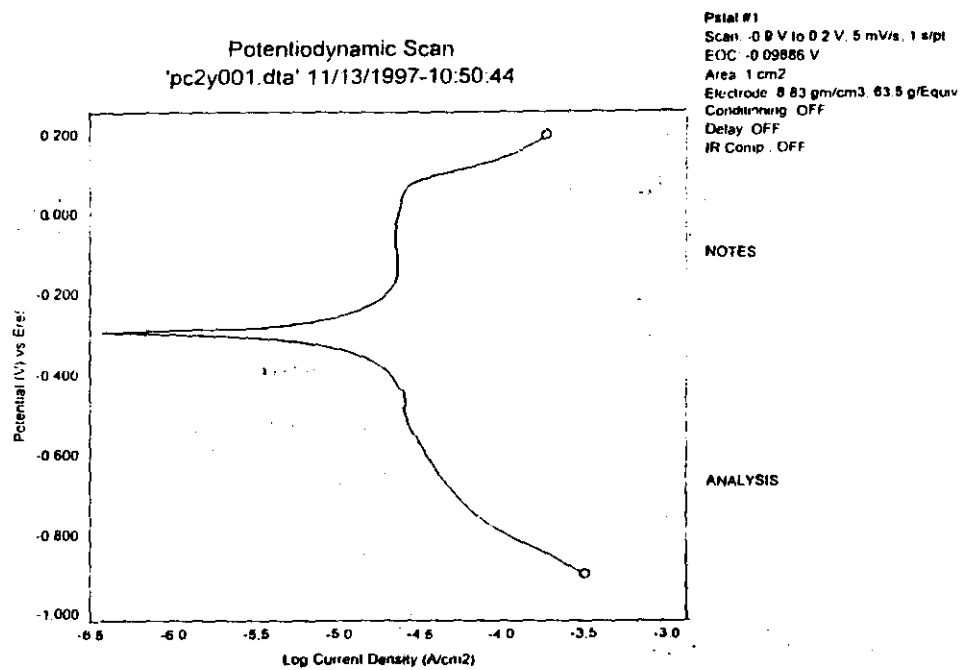
$Fe - \gamma 0,01$

POI RES RESULTS
Region = 3.1 mV to 13.1 mV
BetaC = 120.0 mV/Decade
BetaA = 120.0 mV/Decade
Ecorr = -420.1 mV
Icorr = 6.203E-06 A/cm2
Rp = 4.201E+03 Ohm cm2
CorrRate = 0.145 mpy

H2. Sắt trong dd muối NTH

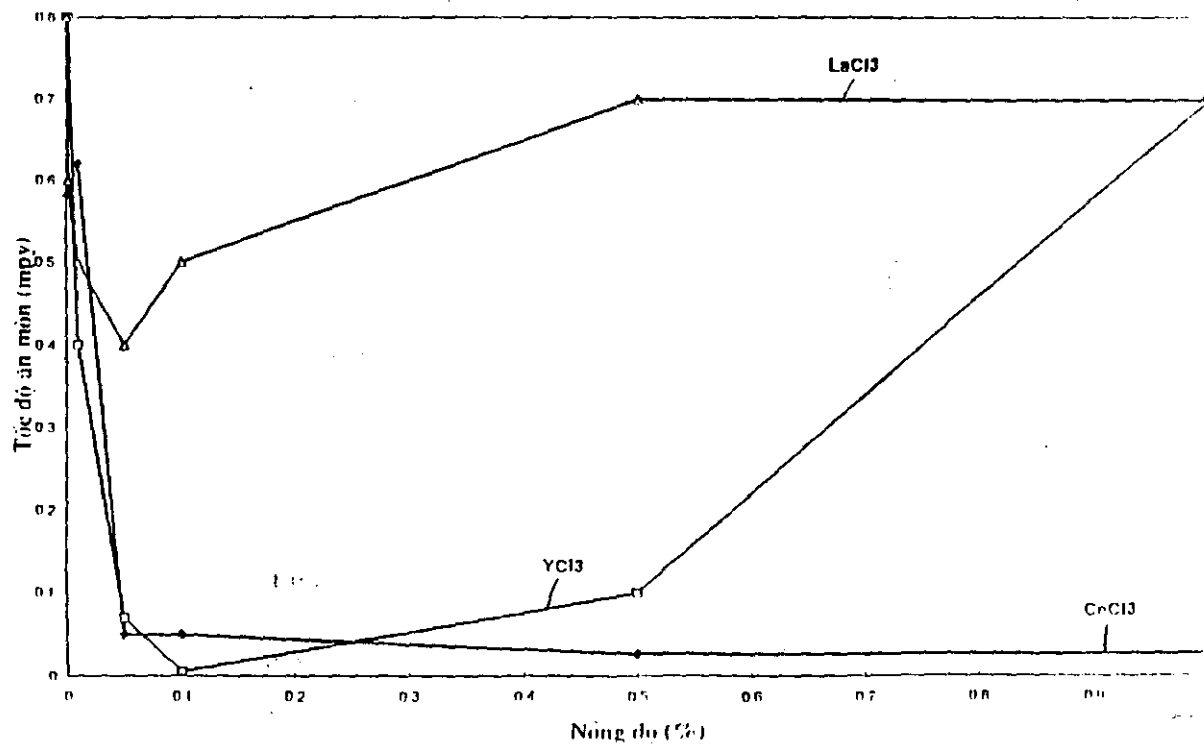
H3. HIỆU QUẢ BẢO VỆ SẮT CỦA MUỐI ĐẤT HIẾM



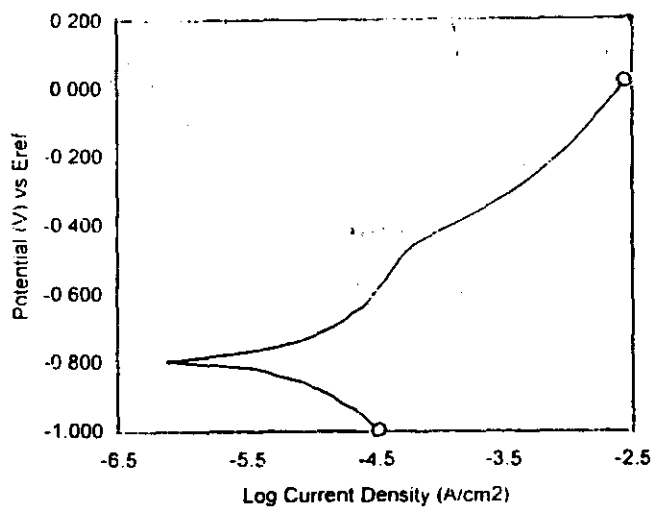


Hình 4. Đồng trong d.d. muối NTH.

H5. HIỆU QUẢ BẢO VỆ ĐỒNG CỦA MUỐI ĐẤT HIÊM



Potentiodynamic Scan
'pal2y001.dta' 11/8/1997-15:28:18



Pstat #1
Scan -1 V to 1.5 V, 20 mV/s, 1 s/pt
EOC -0.714708 V
Area: 1 cm²
Electrode: 7.87 gm/cm³, 56 g/Equiv
Conditioning: ON, 15 s, 0V
Delay: ON, 300 s
IR Comp.: ON

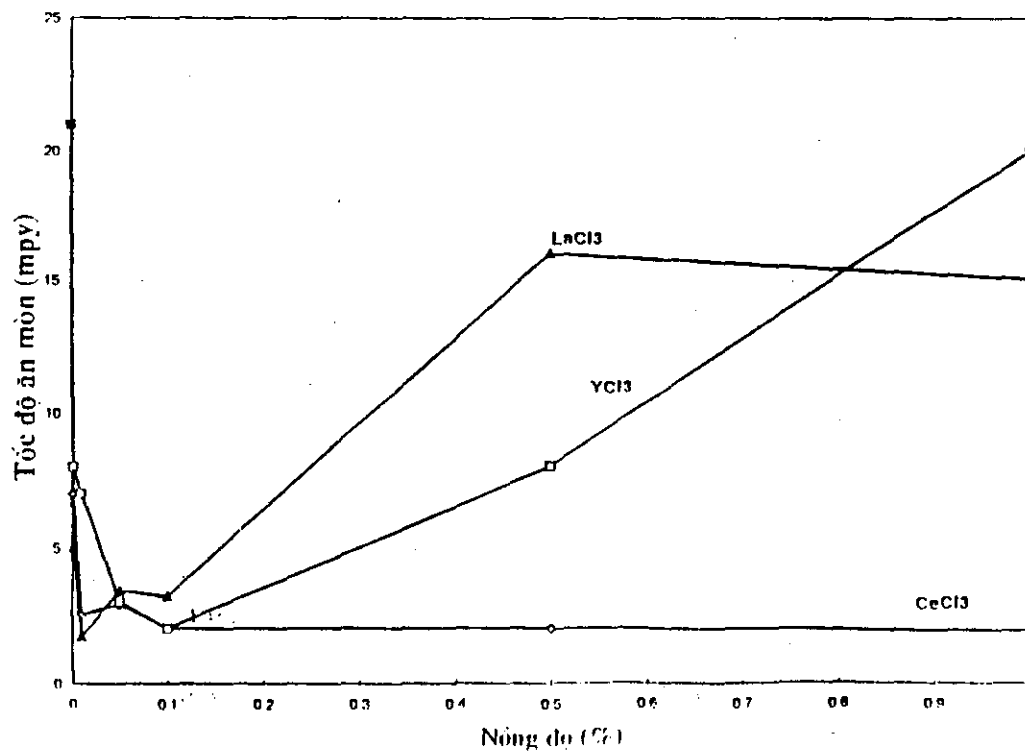
NOTES

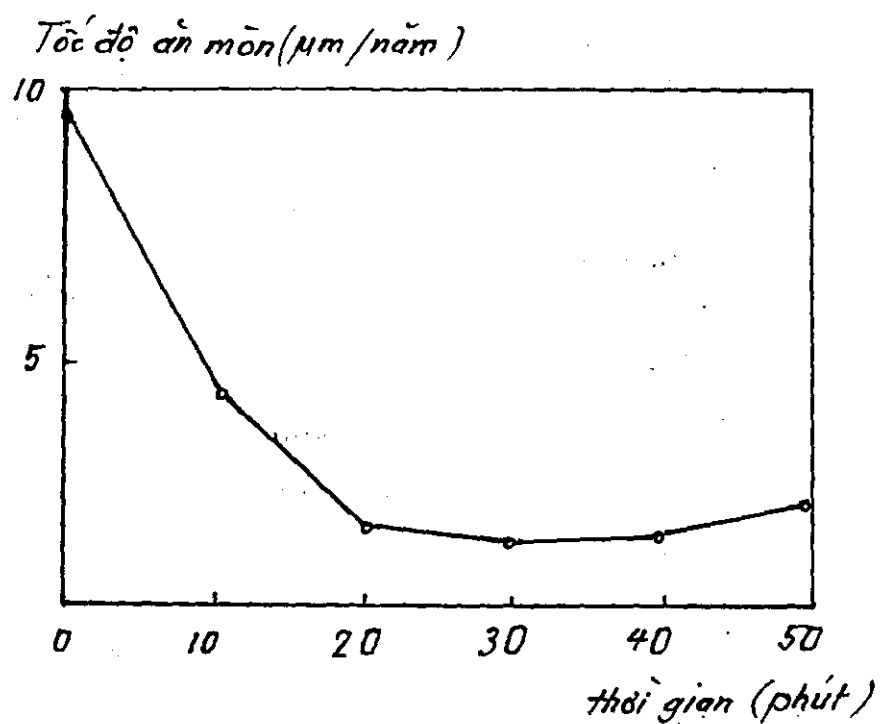
Al - Y0,01

ANALYSIS

H6. Sắt trong YCl_3

H7. HIỆU QUẢ BẢO VỆ NHÔM CỦA MUỐI ĐẤT HIẾM





Hình 9: Sự phụ thuộc độ bền ăn mòn mẫu nhôm vào thời gian xử lý bề mặt trong dung dịch muối nguyên tố hiếm

Bảng 5. Tốc độ ăn mòn trong NaCl 3% các mẫu nhôm xử lý khác nhau

	không tạo màng	Xử lý trong chromat	Xử lý NTH + oxy hoá
TĐAM: $\text{g}/\text{m}^2/\text{giờ}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$	$0.81 \cdot 10^{-3}$	$0,74 \cdot 10^{-3}$
TĐAM: $\text{mm}/\text{năm}$	$4,76 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$2,41 \cdot 10^{-3}$

TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC-CÔNG NGHỆ CẤP TRUNG TÂM

ĐỀ MỤC “NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO BỘT ĐÁNH BÓNG
TRÊN NỀN ÔXIT XÊRI “

Cán bộ tham gia : KS Phạm Minh Sơn
KS Nguyễn Gia Hưng
PGS,TS Lưu Minh Đại
Th.S Đặng Vũ Lương
KS Nguyễn Quang Trung

HÀ NỘI, tháng 12 năm 2000

MỤC LỤC

PHẦN I - TỔNG QUAN

1. Bột đánh bóng thủy tinh	2
2. Quá trình đánh bóng thủy tinh	4
3. Ứng dụng CeO_2 , hỗn hợp CeO_2 với các oxit đất hiếm khác trong quá trình đánh bóng thủy tinh	5

PHẦN II - KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

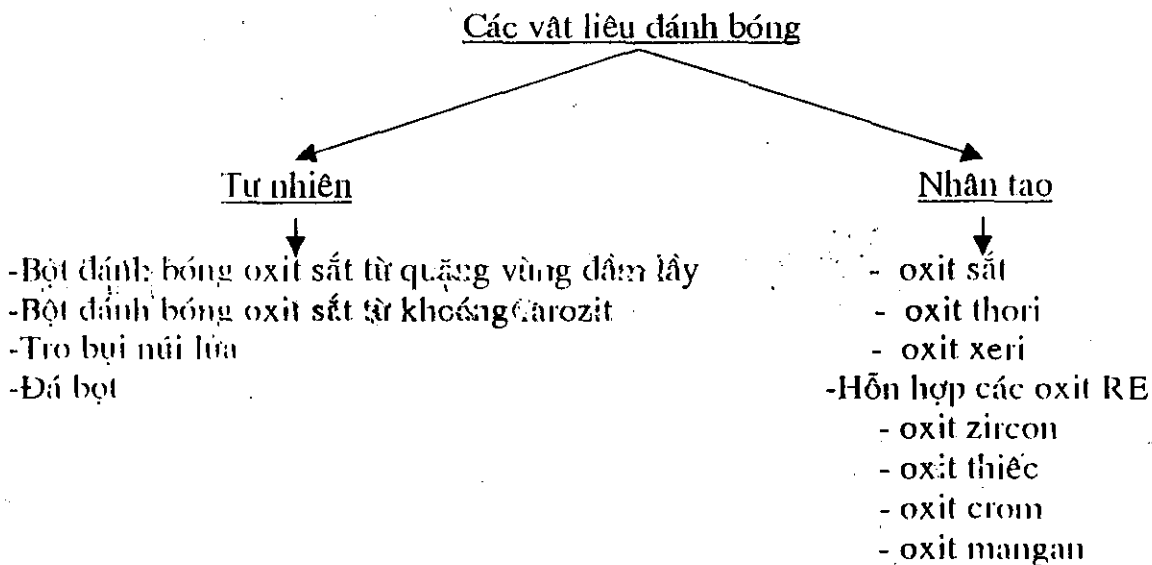
1. Chế tạo vật liệu đánh bóng kỹ thuật	9
1.1. Kích thước hạt và điều kiện thu nhận chúng	9
1.2. Sơ đồ công nghệ chế tạo bột đánh bóng kỹ thuật	12
2. Sơ đồ công nghệ chế tạo bột đánh bóng chất lượng cao	13
3. Điều kiện thử nghiệm khả năng đánh bóng thủy tinh.	14
4. Đánh giá sản phẩm chế tạo	15

TÀI LIỆU THAM KHẢO	16
--------------------	----

PHẦN I - TỔNG QUAN

1. Bột đánh bóng thuỷ tinh

Các vật liệu đánh bóng (VLDB) là các bột oxit kim loại phân tán mịn được dùng để đánh bóng các bề mặt nhám (với độ mấp mô cực đại từ 2,5-4 μm) sau khi mài, làm cho chúng có bề mặt sáng và phẳng như gương (kim loại, đá ...) hoặc trở nên phẳng và trong suốt (thuỷ tinh). Các VLDB có nguồn gốc tự nhiên hoặc nhân tạo



Khi đánh bóng thuỷ tinh, các VLDB được dùng ở dạng huyền phù bao gồm hỗn hợp các hạt bột phân tán mịn và nước hoặc các chất lỏng khác. Các VLDB cần phải đồng nhất về thành phần độ hạt, có khả năng đánh bóng cao và trong quá trình đánh bóng không gây nên các khuyết tật trên bề mặt được đánh bóng.

Khả năng đánh bóng (KNĐB) cao của VLDB được quyết định bởi các tính chất cơ lý và hoá lý của vật liệu như độ cứng, độ bền, độ tròn, cấu trúc, khả năng solvat hoá, ... sau nữa là phụ thuộc vào công nghệ chế tạo VLDB. Việc điều chỉnh công nghệ có thể làm thay đổi KNĐB của vật liệu tới 30%. Để đánh bóng thuỷ tinh thường áp dụng các VLDB sau: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , CeO_2 , ThO_2 , ... Đa số các chất đánh bóng là các oxit kim loại có các hoá trị thay đổi như: Fe_2O_3 - FeO , Cr_2O_3 - CrO_3 , CeO_2 - Ce_2O_3 , Mn_2O_3 - MnO ...

Khi chế tạo VLDB, hy vọng không chỉ nhận được vật liệu với độ tinh khiết hoá học mà còn nhận được bột với thành phần độ hạt khác nhau. Điều này có ảnh hưởng lớn đến KNĐB của chúng. Hạt có kích thước $< 0,3\mu$ thực tế không có KNĐB. Những chất có KNĐB cao nhất là oxit thori, Barresite (hỗn hợp các oxit đất hiếm), Polirit (hỗn hợp các oxit đất hiếm), Bột oxit sắt từ oxalat sắt, ... có hạt dạng tấm. Thành phần

hạt đồng nhất cũng dễ dàng nhận được ở các tinh thể dạng tấm. Khi đó, KNĐB của bột phụ thuộc vào chiều dày của các tinh thể dạng tấm. Dạng hạt cũng có ảnh hưởng lớn đến chất lượng bột đánh bóng và KNĐB của chúng. Rõ ràng khi thêm các phụ gia khoáng hoá đặc biệt vào quá trình thiêu kết bột oxit sắt (NH_4Cl , NaCl , KCl , hoặc các hỗn hợp khác) có thể làm thay đổi kích thước và dạng của các tinh thể $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Theo tác giả Ivanop khi tăng chiều dày tinh thể từ $0,5\text{-}1,5\text{ }\mu\text{m}$ thì KNĐB tăng 2 lần. Bởi vì trong quá trình đánh bóng (QTĐB) xảy ra sự nghiền nhỏ các hạt VLĐB, ngoài kích thước hạt ban đầu, KNĐB trong một khoảng thời gian là yếu tố rất quan trọng (độ bền, độ tròn, độ suy giảm KNĐB). Barnesite có khả năng đánh bóng cao hơn các vật liệu khác là do nó bảo tồn được các tính chất cơ lý trong QTĐB.

KNĐB của bột oxit sắt giảm một cách đáng kể so với các bột đánh bóng khác là do các biên cạnh của hạt bị mài mòn đi một cách nhanh chóng. Ngược lại sự bảo toàn KNĐB của các hạt Barnesite và Polirit là do sự hình thành những mảnh nhọn sắc trong QTĐB. Các tính chất hoá lý của bột có ảnh hưởng lớn đến KNĐB của chúng. Có thể giả thiết rằng do sự có mặt của lớp mỏng chất lỏng giữa bề mặt thuỷ tinh và VLĐB, lớp chất lỏng này có tính chất dị thường và dày khoảng $0,37\text{-}0,42\text{ }\mu\text{m}$ ở áp suất $100\text{-}120\text{g/cm}^2$ (xác định bằng thực nghiệm). Nếu tính rằng hạt VLĐB thường xuyên bị ấn lõm vào bề mặt của đĩa phốt thì kích thước hạt VLĐB tối thiểu phải từ $0,3\text{-}0,4\text{ }\mu\text{m}$ trở lên.

Bảng 1: Thành phần độ hạt của bột đánh bóng oxit sắt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có kích thước hạt (μm)

Thành phần của hỗn hợp từ các phân đoạn khác nhau của bột đánh bóng $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hàm lượng hạt (%) với kích thước hạt (μm)										Kích thước trung bình (μm)	Khả năng đánh bóng trung bình (mg/min)
	0-0,2	0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1	1-1,2	1,2-2	2-3	3-4	4-5		
Bột có kích thước hạt từ 0-0,6	5,3	5,2	20,1	2,1	-	-	-	-	-	-	0,4	0,152
Bột có kích thước hạt từ 0-1	13,5	50,5	30,2	6,9	1,3	0,4	-	-	-	-	0,48	0,28
Hỗn hợp bột gồm 57% cỡ hạt từ 0-0,6 và 43% cỡ hạt từ 0,6-1	18,1	35,8	36,5	8,9	3,7	-	-	-	-	-	0,51	0,36
Hỗn hợp bột gồm 30% cỡ hạt từ 0-0,6 và 70% cỡ hạt từ 0,6-1	8,1	25,2	46,8	13,2	6,1	-	-	-	-	-	0,58	0,512
Bột $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có cỡ hạt từ 0,6-1	1	14,7	58,5	18,2	8,7	-	-	-	-	-	0,63	0,628
Bột có kích thước hạt từ 1-3	8,1	23,1	20,4	16,3	26,3	4,9		0,7	-	-	0,73	0,85
Bột có kích thước hạt từ 3-5	1	5,5	15,6	14,3	36,8	17,6		6,3	0,9	0,9	1,25	0,72

Từ những dữ liệu của bảng trên thấy rằng KNĐB đạt cực đại với bột có kích thước hạt từ $0,7\text{-}0,8\text{ }\mu\text{m}$. Với bột có kích thước hạt lớn hơn thì KNĐB giảm, đồng thời chất lượng bề mặt đánh bóng (BMĐB) cũng giảm. Do bởi tính chất giữa vật liệu phốt đánh bóng và đĩa gán VLĐB khác nhau. QTĐB thuỷ tinh được thực hiện trên hai kiểu máy

đánh bóng đĩa phốt và đĩa có gắn hạt VLDB nên kích thước hạt giới hạn cho hai loại máy này cũng khác nhau. Có thể chia làm 3 loại:

- Loại 1 : kích thước hạt dưới $2\text{ }\mu\text{m}$ (kích thước hạt trung bình $0,8\text{ }\mu\text{m}$) dùng để đánh bóng các chi tiết quang học chính xác.
- Loại 2 : kích thước hạt dưới $2,5\text{ }\mu\text{m}$ (kích thước hạt trung bình $1,2\text{ }\mu\text{m}$) dùng để đánh bóng thô các chi tiết quang học.
- Loại 3 : kích thước hạt dưới $5\text{ }\mu\text{m}$ (kích thước hạt trung bình $3\text{ }\mu\text{m}$) dùng để đánh bóng gương

Ngoài giá trị kích thước hạt trung bình, đường cong phân bố thành phần hạt cũng có ý nghĩa. Độ đồng nhất thành phần hạt VLDB càng lớn thì KNDB của chúng càng cao. Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến QTDB, đó là :

- Ảnh hưởng của chất lượng bề mặt đã mài trước khi đánh bóng
- Ảnh hưởng của áp lực lên bề mặt được đánh bóng và tốc độ đánh bóng
- Ảnh hưởng của tốc độ cấp dung dịch đánh bóng
- Ảnh hưởng của tính chất dung dịch đánh bóng
- Ảnh hưởng của nhiệt độ trong QTDB
- Ảnh hưởng của các phụ gia
- Ảnh hưởng của môi trường dùng pha chế dung dịch đánh bóng
- Ảnh hưởng của thành phần thủy tinh được đánh bóng
- Ảnh hưởng của tính chất vật liệu dùng làm phốt đánh bóng

2-Quá trình đánh bóng thủy tinh

Đánh bóng là quá trình làm phẳng bề mặt nhấp nhô của thủy tinh sau khi mài và tinh, có khả năng phân bố lại lớp bề mặt. Nhờ đó xảy ra hiện tượng san bằng bề mặt không đồng đều và điền đầy những vết khuyết tật sâu nhất được tạo ra truyền cho nó độ ánh và độ trong suốt. Tuy vậy cơ chế của việc đánh bóng cũng còn chưa được nghiên cứu đầy đủ và có vài giả thuyết giải thích khác nhau về bản chất của những hiện tượng xảy ra trong QTDB thủy tinh :

- QTDB thủy tinh tương tự như quá trình mài (thuần túy cơ học) nhưng thực hiện với cỡ hạt nhỏ hơn.
- QTDB thủy tinh là sự làm phẳng bề mặt do có sự chảy lớp bề mặt dưới tác động của nhiệt độ cao phát sinh trong QTDB và áp lực lớn của các hạt VLDB lên bề mặt thủy tinh.
- QTDB thủy tinh là tổng hợp các quá trình hoá-lý trong đó lớp bề mặt thủy tinh bao gồm gel axit silicic hoặc các sản phẩm tương tác của nó với VLDB xuất hiện trong quá trình thủy phân được loại bỏ dần trong QTDB

Giả thuyết đầu xem QTDB thuần túy là quá trình mài, được thực hiện bởi sự kết dính các hạt VLDB với đĩa đánh bóng và về nguyên tắc không khác biệt với quá trình

mài. Độ mài mòn của bề mặt đánh bóng (BMĐB) và tốc độ đánh bóng (TĐĐB) phụ thuộc vào kích thước hạt trung bình của VLĐB, độ cứng của thuỷ tinh, tính chất của dung dịch đánh bóng ... Áp lực của đĩa đánh bóng lên bề mặt thuỷ tinh và tốc độ quay của nó có ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng của bề mặt được đánh bóng.

Giả thuyết thứ hai cho rằng một bề mặt được đánh bóng hoàn toàn khác với một bề mặt được mài mòn và cho rằng một bề mặt được đánh bóng là một bề mặt phẳng ở cấp độ phân tử giống như bề mặt của nước.

Dưới tác dụng của áp lực cao của các hạt VLĐB lên bề mặt thuỷ tinh, do ma sát nên có một lượng nhiệt lớn tỏa ra, điều đó dẫn đến hiện tượng dẻo ở thuỷ tinh trong quá trình mài (các vết vỡ sâu và các vết xước). Dưới tác động của các hạt VLĐB, nhiệt tỏa ra do ma sát đủ để gần đạt tới nhiệt độ chảy của Silicat.

Nhiệt độ chảy của các oxit dùng làm VLĐB :

ZrO_2 — $3000^{\circ}C$, CeO_2 — $1950^{\circ}C$, SiO_2 - $1700^{\circ}C$, Fe_2O_3 — $1565^{\circ}C$,
 SnO_2 — $1127^{\circ}C$

Không kể oxit thiếc, ta thấy giá trị nhiệt độ chảy cao của các oxit nói trên củng cố giả thuyết nóng chảy này

Bởi vậy, nhiệt độ chảy và độ cứng của VLĐB cần phải cao hơn nhiệt độ chảy mềm và độ cứng của thuỷ tinh. áp lực của hạt lên bề mặt thuỷ tinh cần phải đạt một áp lực tới hạn đủ để xảy ra biến dạng dẻo lớp bề mặt và khi áp lực lớn hơn sẽ xảy ra tác dụng mài của hạt.

Nhà hoá học Anh — George Beilby đã dùng hoá chất ăn mòn một bề mặt đã được đánh bóng thì thấy các vết xước trong quá trình mài tái hiện trở lại. Ông kết luận rằng một sự chảy phân tử của lớp bề mặt từ chỗ nhấp nhô cao đến chỗ nhấp nhô thấp trên bề mặt đã xảy ra và do vậy nó đã phủ kín các vết xước. Một số tác giả khác cũng cho rằng QTĐB là hiện tượng nóng chảy lớp bề mặt chứ không phải là hiện tượng mài mòn.

Giả thuyết thứ ba xem QTĐB là quá trình tạo thành và loại bỏ lớp màng gel của axit Silicic, xuất hiện trong quá trình thuỷ phân, tách vỡ các silicat thuỷ tinh. Trong QTĐB tiến hành sự tách tuần hoàn lớp màng có chiều cao không đồng đều trên bề mặt. Quá trình này là tổ hợp của các quá trình cơ-hoá và hoá-lý.

3-Ứng dụng CeO_2 , hỗn hợp CeO_2 với các oxit đất hiếm khác trong QTĐB thuỷ tinh

CeO_2 và hỗn hợp các oxit đất hiếm khác đã được áp dụng trong công nghiệp thuỷ tinh ở châu Âu từ 1933, sau đó được áp dụng trong ngành công nghiệp quang học ở Canada từ 1940. Trong đại chiến II một chất đánh bóng oxit đất hiếm có tên gọi là Barnesite ($45\% CeO_2$) đã được áp dụng thành công trong việc đánh bóng các chi tiết quang học chính xác như : kính ngắm ném bom, máy đo tầm xa, kính tiềm vọng tàu ngầm ... Một chất đánh bóng khác trên cơ sở $90\% CeO_2$ dưới tên gọi Cerox cũng được áp dụng trong việc chế tạo kính mắt. Sản lượng CeO_2 dùng trong việc đánh bóng kính mắt, gương, đèn hình TV, kính mắt, quang cụ chính xác... không ngừng tăng lên trên

thị trường thế giới. Từ 1940 đến 1965 nguồn chính để sản xuất các oxit đất hiếm là quặng Monazite (Th và RE orthophosphate) trong đó hàm lượng Th trong quặng từ 4-6%. Do tính phóng xạ của Th và các chi phí cao để tách Th nên một số quốc gia đã đầu tư để tách Th cho các nhu cầu về năng lượng nguyên tử. Các sản phẩm đất hiếm cũng được tách từ quặng Basnasite (RE fluocarbonate) và các chất đánh bóng trên cơ sở oxit đất hiếm thường chiếm khoảng 10% tổng sản lượng oxit đất hiếm của thế giới.

Một số các loại bột đánh bóng trên nền Ôxit xeri được sử dụng rộng rãi trên thế giới và ở Mỹ được đưa ra ở bảng 2, 3, 4.

Bảng 2: Thành phần hoá học theo % khối lượng và khả năng đánh bóng của hàng loạt các bột đánh bóng nước ngoài.

Tên bột	Nước sản xuất	CeO ₂	Tr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Lượng mất khi nung	Cặn tan trong HCl	pH	Độ bóng (mg/30')
CorubinCz	Tây Đức	45.33	50.6	-	--	--	--	3.17	1.39	--	109
CorubinAl	"	52.23	47.01	--	--	--	--	--	0.4	6.4	134
Ceroxyd90	"	87.21	10.86	--	--	--	-	1.49	--	--	188
CorubinCz	"	88.96	5.58	--	3.14	--	--	--	2.19	5.2	117
Vitrox	Mỹ	89.16	9.03	--	--	--	--	1.9	--	--	184
Polyrit	Nga	46.48	46.34	0.41	0.25	1.1	0.98	4.17	0.20	6.5	108

Bột đánh bóng của nguyên tố đất hiếm mác vitrox (U SA)

*vitrox-R: Để đánh bóng gương, tấm thủy tinh, ống đèn hình, kính quang học: Bột màu nâu sáng.

Thành phần: 45-55% CeO₂; 45-55% Ln₂O₃ khác. PH=8-9. Kích thước hạt (μm), D<10(98%), D<5(90%) , D<2(80%). Khả năng đánh bóng xác định bằng thực nghiệm.

*vitro-x.500: Bột có màu sáng nâu.

Thành phần: CeO₂ 70% ; Ln₂O₃ 30%

Kích thước hạt (μm), D<10(98%), D<5(90%).

Khả năng đánh bóng xác định bằng thực nghiệm.

*vitrox.C: Bột màu nhạt.

Thành phần: CeO₂ 92-95% ; Ln₂O₃ 5-7%

Kích thước hạt (μm), D<10(98%), D<5(90%).

**Bảng 3: Mức độ tiêu thụ bột đánh bóng trên cơ sở oxit xeri (số liệu 1979)
(hàm lượng CeO_2 biến đổi từ 45-90%)**

Nước và khu vực	Tiêu thụ (Tấn/năm)
Mỹ	1.600
Canada	200
Nam Phi	350
Khu vực Viễn Đông	850
Khu vực Tây Âu	1.400

**Bảng 4. Mức độ tiêu thụ bột đánh bóng trên cơ sở oxit đất hiếm ở Mỹ
(số liệu 1979). (hàm lượng CeO_2 dao động từ 45-90%)**

Các lĩnh vực áp dụng	Tấn tiêu thụ	Phần trăm tiêu thụ
Kính mắt cận, viễn	720	45
Kính mắt thường	192	12
Gương	320	20
Đèn hình TV	240	15
Lĩnh vực khác (đá quý,)	128	8
	1.600	100

Các chất đánh bóng thông thường được hoà với nước dưới dạng dung dịch huyền phù với nồng độ từ 5-25% trọng lượng và được cấp tuần hoàn lên bề mặt tiếp xúc giữa đĩa phốt và bề mặt được đánh bóng. Sự có mặt của nước tạo phản ứng thuỷ phân và một lớp axit silicic được hình thành trên bề mặt thuỷ tinh.

Trong trường hợp dùng CeO_2 để đánh bóng thuỷ tinh, Cornish và Watt đã giả thiết sự hình thành của một phức hoạt hoá “ CeO-Si “, phức này làm đứt liên kết O-Si-O bởi sự thuỷ phân. Phức “ CeO-Si “ làm đứt từng phần liên kết này và Silic hydrat hoá bị quét đi cùng với lượng kiềm được thoát ra từ bề mặt thuỷ tinh và quá trình được lặp lại tuần hoàn. Trong quá trình này CeO_2 tác động như một chất xúc tác. Các chất đánh bóng hiệu quả không chỉ có nhiệt độ chảy cao mà còn có hoá trị phối trí chưa bão hoà, nên có xu hướng thu hút đám mây điện tử của các gốc Hydroxyl để bão hoà hoá trị phối trí của nó.

**Ưu điểm của ôxit đất hiếm so với các VLDB khác:*

Vấn đề ở đây là giá thành của CeO_2 tuy có cao hơn các vật liệu khác, song giá thành sản phẩm đánh bóng lại rẻ do KNĐB cao của nó. Có thể thấy rõ ưu điểm của CeO_2 qua việc đánh bóng đối chứng một trong những thấu kính lớn nhất tại Mỹ giữa ôxit zircon và ôxit xeri. Trong 9 tháng đầu đã tiết kiệm được 400.000\$ bởi giảm được hơn một nửa số bột đánh bóng cần dùng, rút ngắn thời gian đánh bóng, tăng được số lượng sản phẩm.

Oxit zircon có nhược điểm là kết cứng trong đường ống và bể chứa, hao phí vật liệu trên một đơn vị sản phẩm cao, nên giá thành tuy có thấp hơn, cũng không có hiệu quả kinh tế., ôxit xeri tuy cũng có lắng đọng trong đường ống và bể chứa, nhưng không kết cứng, dễ thu hồi, ôxit sắt là vật liệu dễ thu hồi song KNĐB không cao và dễ gây bẩn. ôxit silic có KNĐB kém và ít được dùng trong công nghiệp. Tốc độ đánh bóng cao cũng là một chỉ tiêu kinh tế cần thiết. Các thiết bị đánh bóng mới nhất có tốc độ đánh bóng và áp lực cao hơn các thiết bị thế hệ cũ và CeO_2 là nguyên liệu lý tưởng cho thế hệ mới của các thiết bị này. Có thể lấy một ví dụ so sánh, một thấu kính cầu, trước đây 15 năm phải mất 8 phút để đánh bóng, thì nay chỉ cần dưới 1 phút. Một thấu kính trụ, trước đây phải mất 15 phút để đánh bóng, thì nay chỉ cần 4,5 phút.

PHẦN II - KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

1. Chế tạo vật liệu đánh bóng kỹ thuật

1.1 Kích thước hạt và điều kiện thu nhận chúng

A Nguyên liệu ban đầu:

-Sử dụng trực tiếp sản phẩm Hydroxit còn lại sau hoà tách chọn lọc Lantan và các nguyên tố đất hiếm khác .

Dung dịch Nitrat thu được sau khi hoà tan sản phẩm Hydroxit bằng axit Nitric đặc theo tỉ lệ 1:1(theo trọng lượng).

Axit oxalic kỹ thuật dùng ở dạng rắn hoặc dd.axit bão hoà.

Tỷ lệ giữa Hydroxit hoặc NitratXeri (tính ra oxit) với axit oxalic trong các phản ứng là 1:1,5 (theo Mol).

Thời gian kết tủa các sản phẩm oxalat kéo dài trên 12 giờ.

Việc tách chiết thành công các đất hiếm từ quặng đất hiếm Việt Nam với quy mô ngày càng mở rộng, đã thúc đẩy việc ứng dụng toàn diện và có hiệu quả các đất hiếm trong công nghiệp, nông nghiệp và một số lĩnh vực khác. Trong những năm qua, bột đánh bóng trên cơ sở oxit xeri đã được chế tạo tại Phòng VLVC-Viện KHVL, công nghệ chế tạo không ngừng được cải tiến để đạt chất lượng ngày càng cao hơn và đã được một số cơ sở đánh bóng thuỷ tinh áp dụng có kết quả.

Kết quả khảo sát điều kiện thu nhận bột có kích thước hạt khác nhau được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5: Kích thước hạt và điều kiện thu nhận chúng (xem phụ lục)

Ký hiệu mẫu	Sản phẩm và điều kiện thu nhận	Kích thước trung bình (μm)
DK1a	Oxalat kết tủa từ Hydroxit(100g/l) và dung dịch axit oxalic ở nhiệt độ phòng, pH<0,5	28,4
DK1b	Oxalat kết tủa từ Hydroxit(100g/l) và axit oxalic rắn, nhiệt độ phòng pH<0,5	23,16
DK2	Oxalat kết tủa từ Hydroxit(100g/l) và dung dịch axit oxalic ở nhiệt độ 40 °C, pH<0,5	25,02
DK3	Oxalat kết tủa từ Hydroxit(100g/l) và dung dịch axit oxalic ở nhiệt độ 60 °C, pH<0,5	27,67
DK4	Oxalat kết tủa từ Hydroxit(100g/l) và dung dịch axit oxalic ở nhiệt độ 90 °C, pH<0,5	24,29
DK5	Oxalat kết tủa từ dd Nitrat(75g/l) và axit oxalic rắn ở nhiệt độ phòng, pH=0,4	72,85

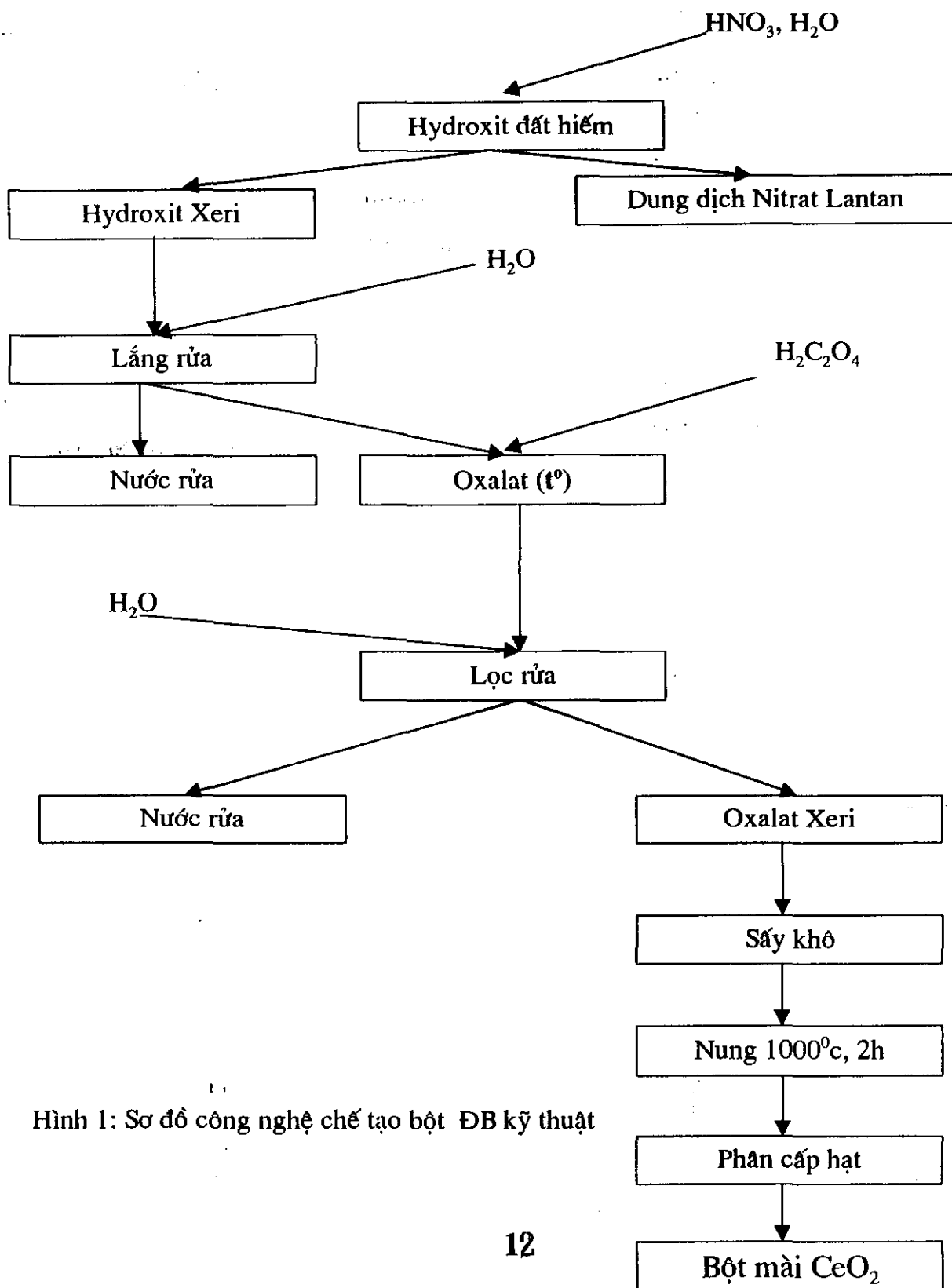
DK7	Oxalat kết tủa từ dd.Nitrat(32.5g/l) và axit oxalic ở dạng rắn , nhiệt độ phòng, pH=0.52	39.49
DK8	Oxalat kết tủa từ dd.Nitrat(17.5g/l) và axit oxalic rắn, nhiệt độ phòng, pH=0.52	33.41
DK1b7	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat DK1b ở nhiệt độ 700 °C trong 1giờ	14.76
DK1b9	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat DK1b ở nhiệt độ 900 °C trong 1giờ	13.59
DK12	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat DK1b ở nhiệt độ 1200 °C trong 1giờ	15.03
DK18	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ Hydroxit và axit oxalic rắn ở pH=4,2 nhiệt độ nung 1000 °C trong 1giờ	13.4
DK20	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ Hydroxit và axit oxalic rắn ở pH=1,85 nhiệt độ nung 1000 °C trong 1giờ	6.45
DK22	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ dd.Nitrat(32g/l)và dd. axit oxalic ở nhiệt độ phòng,pH=2.61, nhiệt độ nung 1000 °C duy trì trong 1giờ	9.51
DK24	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ dd.Nitrat(16g/l)và dd. axit oxalic ở nhiệt độ phòng,pH=2.64, nhiệt độ nung 1000 °C duy trì trong 1giờ	7.38
DK26	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ dd.Nitrat(8g/l)và dd. axit oxalic ở nhiệt độ phòng,pH=2.47, nhiệt độ nung 1000 °C duy trì trong 1giờ	7.38
DK23	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ Hydroxit và dd.axit oxalic ở nhiệt độ phòng, pH=2,44 nhiệt độ nung 1000 °C trong 1giờ	10.06
DK33	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ dd.nitrat(6g/l) và dd.axit oxalic ở nhiệt độ phòng, pH=1,92 nhiệt độ nung ở 1000 °C trong 1giờ	4.86
DK34	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ dd.Nitrat(12g/l)và dd. axit oxalic ở nhiệt độ phòng,pH=3.15, nhiệt độ nung 1000 °C duy trì trong 1giờ	8.37
DK36	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ Hydroxit và axit oxalic rắn ở nhiệt độ phòng,pH=3.6, nhiệt độ nung 1000 °C duy trì trong 1giờ	8.41
DK37	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ dd.Nitrat(12g/l)và dd. axit oxalic ở nhiệt độ phòng,pH=4.2, nhiệt độ nung 1000 °C duy trì trong 1giờ	10.92
DK38	Ôxit nung từ sản phẩm oxalat kết tủa từ dd.Nitrat(12g/l)và dd. axit oxalic ở nhiệt độ phòng,pH=1.6, nhiệt độ nung 1000 °C duy trì trong 1giờ	12.27

- Mẫu huỳnh quang tia X là mẫu sản phẩm Hydroxit sau hoà tách chọn lọc Lan tan và các nguyên tố Đất hiếm khác .
- Mẫu phân tích nhiệt là mẫu oxalat DK4.
- Các mẫu phân tích cấu trúc Rơn ghen là mẫu sản phẩm oxalat DK1a, DK1b, DK2, DK3, DK4, và các mẫu oxit DK1b9 và DK12.

B. Kết luận

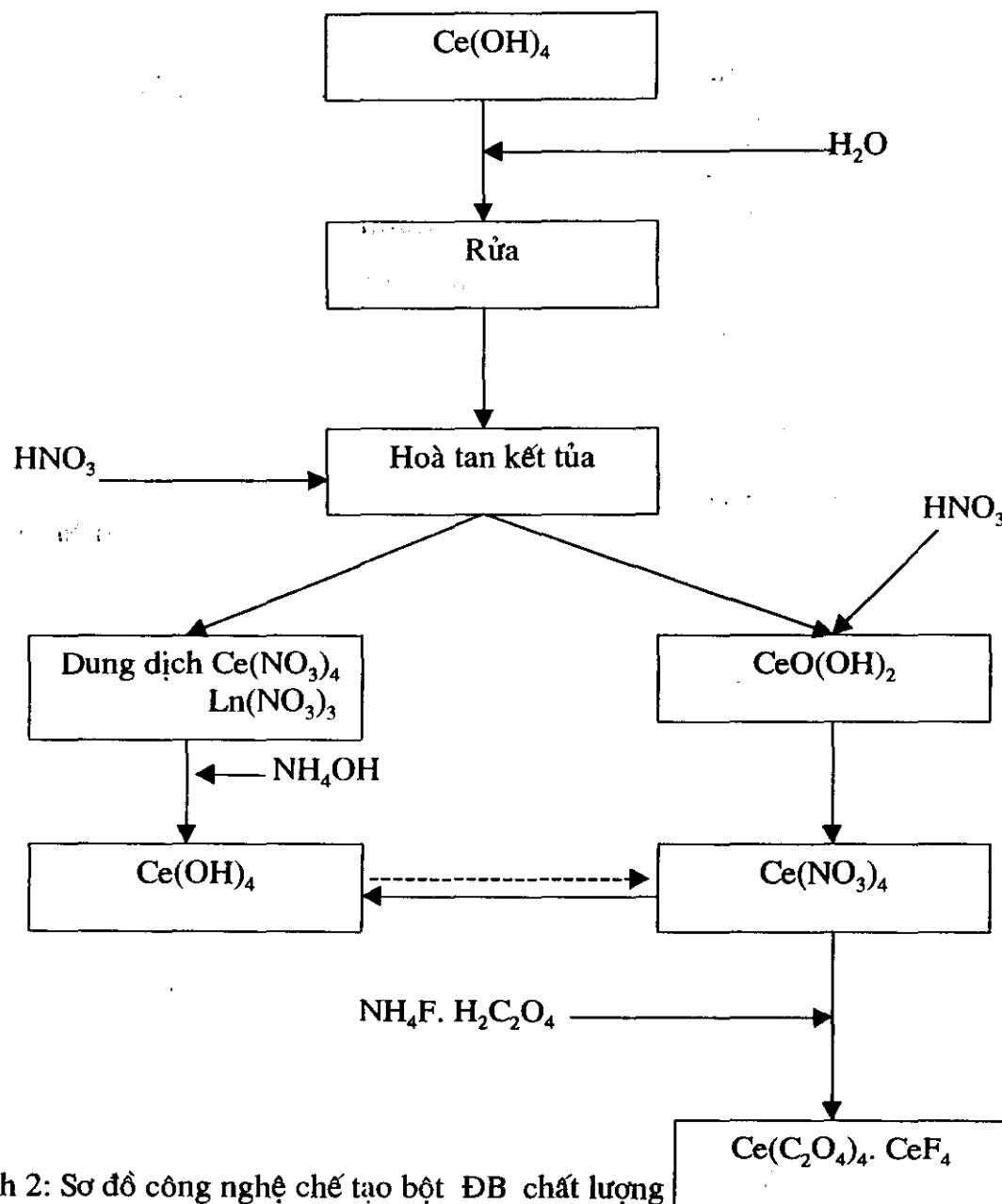
- Nồng độ dd nitrat xeri càng bé thì kích thước hạt đánh bóng càng nhỏ.Cần tiến hành kết tủa oxalat xeri từ dd xeri loãng.
- Độ pH ảnh hưởng khá lớn đến kích thước hạt .Theo chúng tôi pH=3 là thích hợp.
- Nhiệt độ kết tủa oxalat không ảnh hưởng đến kích thước hạt
- Nhiệt độ nung oxalat tối ưu trong khoảng 900-1000 °C.

1.2 Sơ đồ công nghệ chế tạo bột DB kỹ thuật .
 Quy trình chế tạo được trình bày ở hình 1



Hình 1: Sơ đồ công nghệ chế tạo bột DB kỹ thuật

2. Sơ đồ công nghệ chế tạo bột DB chất lượng cao



Hình 2: Sơ đồ công nghệ chế tạo bột DB chất lượng

3. Điều kiện thử nghiệm khả năng đánh bóng thuỷ tinh.

-Tỷ trọng dung dịch: 150g/l

-Tốc độ đĩa phốt: 9,8 m/s

(Đĩa phốt có đường kính $d=0,09$ m ; tốc độ máy: 2100 vòng/phút)

-Thời gian đánh bóng: 5 phút.

-Nhiệt độ đánh bóng : 40-50 °C

-Tốc độ cấp dung dịch : 3-4 ml/phút

-Áp lực bề mặt: ép tay

-Kích thước mẫu: 35*30 (mm)

-Diện tích mẫu: 1050 mm²

Mẫu số 1: Sản phẩm bột đánh bóng kỹ thuật.

Các kết quả thử nghiệm được trình bày ở bảng 6.

Bảng 6: Khả năng đánh bóng của bột đánh bóng kỹ thuật

Số lần	Khối lượng trước đánh bóng(g)	Khối lượng sau đánh bóng(g)	Khối lượng giảm sau 5 phút(g)	Khả năng đánh bóng(mg/phút)
1	30,0853	30,0822	0,0031	0,6
2	30,0753	30,0712	0,0041	0,8
3	30,0712	30,0686	0,0036	0,72
4	30,0686	30,0651	0,0035	0,7

Khả năng đánh bóng trung bình: 0,71 mg/phút

Mẫu số 2: Sản phẩm bột đánh bóng chất lượng cao.

Bảng 7: Khả năng đánh bóng của bột đánh bóng chất lượng cao

Số lần	Khối lượng trước đánh bóng (g).	Khối lượng sau đánh bóng (g).	Khối lượng giảm sau 5 phút (g).	Khả năng đánh bóng(mg/phút)
1	28,6498	28,6449	0,0049	0,98
2	28,6449	28,6407	0,0042	0,84
3	28,6407	28,6361	0,0046	0,92
4	28,6361	28,6317	0,0044	0,88

Khả năng đánh bóng trung bình: 0,90 mg/phút.

Để so sánh với các loại bột đánh bóng của nước ngoài chúng tôi đã sử dụng bột đánh bóng Trung Quốc.

Mẫu 3: Bột đánh bóng Trung Quốc dạng bột rời.

Bảng 8: Khả năng đánh bóng của bột đánh bóng Trung Quốc

Số lần	Khối lượng trước đánh bóng (g).	Khối lượng sau đánh bóng (g).	Khối lượng giảm sau 5 phút (g).	Khả năng đánh bóng (mg/phút)
1	24,9326	24,9276	0,0050	1
2	24,9376	24,9214	0,0062	1,24
3	24,9214	24,9177	0,0037	0,74
4	24,9177	24,9122	0,0055	1,1

Khả năng đánh bóng trung bình: 1,02 mg/phút.

Qua khảo sát KNĐB của bột đánh bóng Trung Quốc và bột đánh bóng tự chế tạo ở dạng bột rời cũng như ở dạng bột nhão (Paste) trên cơ sở phân tán bột oxit xeri vào dung dịch nhũ tương dầu oleat triethanolamin và một số phụ gia khác, nhằm tăng hiệu quả sử dụng bột, đã thu được một vài kết quả ban đầu:

- KNĐB trung bình của bột đánh bóng Trung Quốc dạng bột rời : 1,02 mg/min
- KNĐB trung bình của bột đánh bóng tự chế tạo dạng bột rời cao cấp : 0,90 mg/min
- KNĐB trung bình của bột đánh bóng tự chế tạo dạng bột nhão kỹ thuật: 0,71 mg/min
- KNĐB trung bình của bột đánh bóng Trung Quốc dạng bột nhão: 0,8 mg/min

4. Đánh giá sản phẩm chế tạo

Các loại bột đánh bóng đã được thử nghiệm đánh giá chất lượng. Dưới đây là kết quả thử nghiệm một số mẫu sản phẩm ở cùng điều kiện (bảng 6, 7).

* Kết luận:

Đã xây dựng qui trình chế tạo bột đánh bóng kỹ thuật và bột đánh bóng cao cấp. Đã chế tạo được 50kg bột mài kỹ thuật và 5kg bột mài cao cấp được thị trường chấp nhận.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1.IU.BROSKI: Polirovannoe Steklo

Page 80-87. Moskva-1986.

2.ROBERT V. HERRIGAN: Rare earth Polishing Compounds

Page 95-100.

3.LESCIE THEODORE BARFIELD: Patent Anh 1.421.000 17-05-1976

4-G.S.KHOLDAKOV; N.L. Iudryavtseva physico- khimi treskie protseksy
polirovania optitreskov stekla

PHỤ LỤC

Cerium Oxides Polishing Powder:

Cerium Oxide Polishing Powder CeO₂				
Tan Powder, Specialty designed for CRT glasses, plate glasses, optical lenses, spectacle lenses				
Item No.	Description	Purity	Lot Size	US\$
PLTS-H500	Cerium Oxide Polishing Powder D50 = 1.5 - 2.5 μ m Maximum particle size: 10.0 μ m	TREO (%): 94-97% CeO ₂ /REO (%): 56-62%	1 MT	6.85/kg
			10 MT	6.67/kg
PLTS-H501	Cerium Oxide Polishing Powder D50 = 1.0 - 3.5 μ m Maximum particle size: 10.0 μ m	TREO (%): 94-97% CeO ₂ /REO (%): 56-62%	1 MT	6.40/kg
			10 MT	6.22/kg
PLTS-H502	Cerium Oxide Polishing Powder D50 = 1.0 - 5.0 μ m Maximum particle size: 15.0 μ m	TREO (%): 94-97% CeO ₂ /REO (%): 56-62%	1 MT	6.00/kg
			10 MT	5.85/kg

Cerium Oxide Polishing Powder CeO₂				
Item No.	Description	Purity	Lot Size	US\$
PLBF-7450	Cerium Oxide Polishing Powder, tan color, best for CRT glasses, plate glasses, optical lenses D50 = 2 - 4 μ m, Bulk density: 0.8-0.9 g/cm ³	TREO > 55%, CeO ₂ : 41-48%, La ₂ O ₃ : 5-10%, Nd ₂ O ₃ : 2-5%, CaO: 4-8%, BaO: 1-2%, F: 5-7%, Fe ₂ O ₃ : 0.5-1.5%, MgO: 4-8%, SiO ₂ : 3-5%	1 MT	5.75/kg
			10 MT	5.61/kg
PLBF-7750	Cerium Oxide Polishing Powder, best for CRT glasses and CMOS chips D50 = 1-2 μ m, Bulk density: 0.8 -0.9 g/cm ³	TREO > 84%, CeO ₂ : 72-78%, La ₂ O ₃ : 5-80%, Nd ₂ O ₃ : 2-4, CaO: 2-4%, BaO: 0.5-1.5%, Fe ₂ O ₃ : 0.5-1.5%, SiO ₂ : 2-4%	1 MT	7.75/kg
			10 MT	7.57/kg
PLBF-7980	Cerium Oxide Polishing Powder, yellowish color, best for optical lenses and precious lenses, jewelry D50 = 2 - 4 μ m, Bulk density: 0.9-1.4 g/cm ³	TREO > 98%, CeO ₂ : 98-99%, La ₂ O ₃ : 0.05-0.5%, Nd ₂ O ₃ : 0.03-0.3%, CaO: 0.05-0.5%, Fe ₂ O ₃ : 0.07-0.7%, SiO ₂ : 0.05-0.5%	1 MT	10.75/kg
			10 MT	10.50/kg
PLBF-7990	Cerium Oxide Polishing Powder, yellowish color, best for CMOS chip and LCD D50 = 0.5-1.0 μ m, Bulk density: 0.9-1.4 g/cm ³	TREO > 98%, CeO ₂ : 98-99%, La ₂ O ₃ : 0.05-0.5%, Nd ₂ O ₃ : 0.03-0.3%, CaO: 0.05-0.5%, Fe ₂ O ₃ : 0.07-0.7%, SiO ₂ : 0.05-0.5%	1 MT	17.20/kg
			10 MT	16.60/kg

Result: Analysis Report

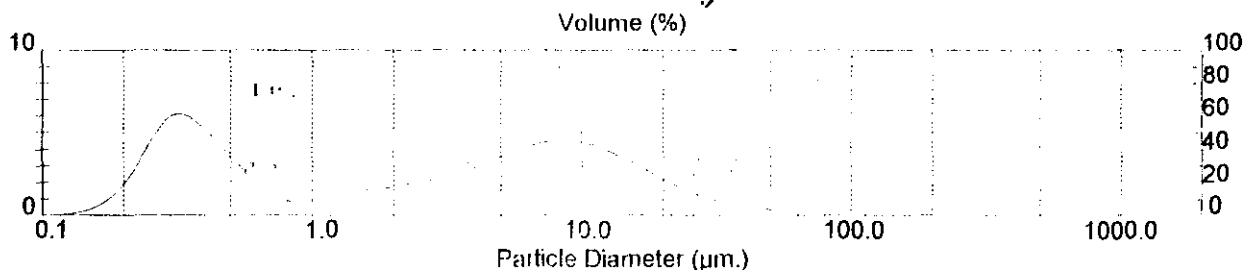
Sample Details		
Sample ID: Grinding powder	Run Number: 6	Measured: Fri Aug 11 2000 3:21PM
Sample File: KD	Record Number: 59	Analysed: Fri Aug 11 2000 3:21PM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Mau bot mai <i>Trung Quốc</i>		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 30.3 %
Presentation: 5OHD	(Particle R.I. = 1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.725 %
Modifications: Active --	Killed Result Channels: < 0.05 um; > 65.51 um.	

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0104 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.8935 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.28 um	D (v, 0.5) = 3.21 um	D (v, 0.9) = 16.35 um
D [4, 3] = 6.34 um	D [3, 2] = 0.79 um	Span = 5.009E+00	Uniformity = 1.726E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	4.07	6.63	65.75
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	4.37	7.72	70.12
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	4.52	9.00	74.65
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	4.47	10.48	79.12
0.09	0.01	0.11	0.02	10.48	4.20	12.21	83.32
0.11	0.05	0.13	0.07	12.21	3.75	14.22	87.07
0.13	0.18	0.15	0.25	14.22	3.19	16.57	90.26
0.15	0.51	0.17	0.76	16.57	2.59	19.31	92.85
0.17	1.22	0.20	1.97	19.31	2.02	22.49	94.87
0.20	2.49	0.23	4.47	22.49	1.52	26.20	96.39
0.23	4.25	0.27	8.71	26.20	1.14	30.53	97.53
0.27	5.75	0.31	14.47	30.53	0.86	35.56	98.38
0.31	6.08	0.36	20.55	35.56	0.65	41.43	99.03
0.36	5.34	0.42	25.89	41.43	0.48	48.27	99.52
0.42	4.28	0.49	30.17	48.27	0.32	56.23	99.84
0.49	3.08	0.58	33.25	56.23	0.16	65.51	100.00
0.58	1.85	0.67	35.10	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	1.04	0.78	36.14	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.87	0.91	37.02	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.82	1.06	37.83	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	1.12	1.24	38.96	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	1.32	1.44	40.27	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	1.50	1.68	41.77	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.63	1.95	43.40	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.82	2.28	45.22	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	1.99	2.65	47.21	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	2.20	3.09	49.41	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	2.48	3.60	51.89	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	2.84	4.19	54.73	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	3.26	4.88	57.99	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	3.69	5.69	61.68				

Mau bot mai *Trung Quốc*



Result: Analysis Report

Sample ID: Sample CeO2 (M20/2)
 Sample File: KD
 Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\
 Sample Notes: Vo Van Tan Vien Hoa
 Do tai trung tam khoa hoc vat lieu

Run Number: 4
 Record Number: 91

Measured: Wed Jan 3 2001 9:45AM
 Analysed: Wed Jan 3 2001 9:45AM
 Result Source: Analysed

System Details

Sampler: Internal
 Presentation: 50HD
 Analysis Model: Polydisperse
 Modifications: Active --

[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]
 Killed Result Channels: < 0.05 um; > 88.91 um.

Measured Beam Obscuration: 15.1 %
 Residual: 1.159 %

Result Statistics

Distribution Type: Volume
 Mean Diameters:
 D [4, 3] = 9.60 um

Concentration = 0.0068 %Vol
 D (v, 0.1) = 0.31 um
 D [3, 2] = 1.13 um

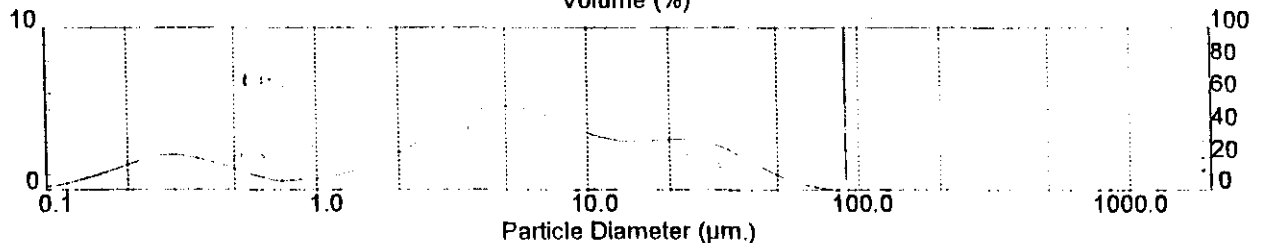
Density = 4.000 g / cub. cm
 D (v, 0.5) = 5.05 um
 Span = 5.175E+00

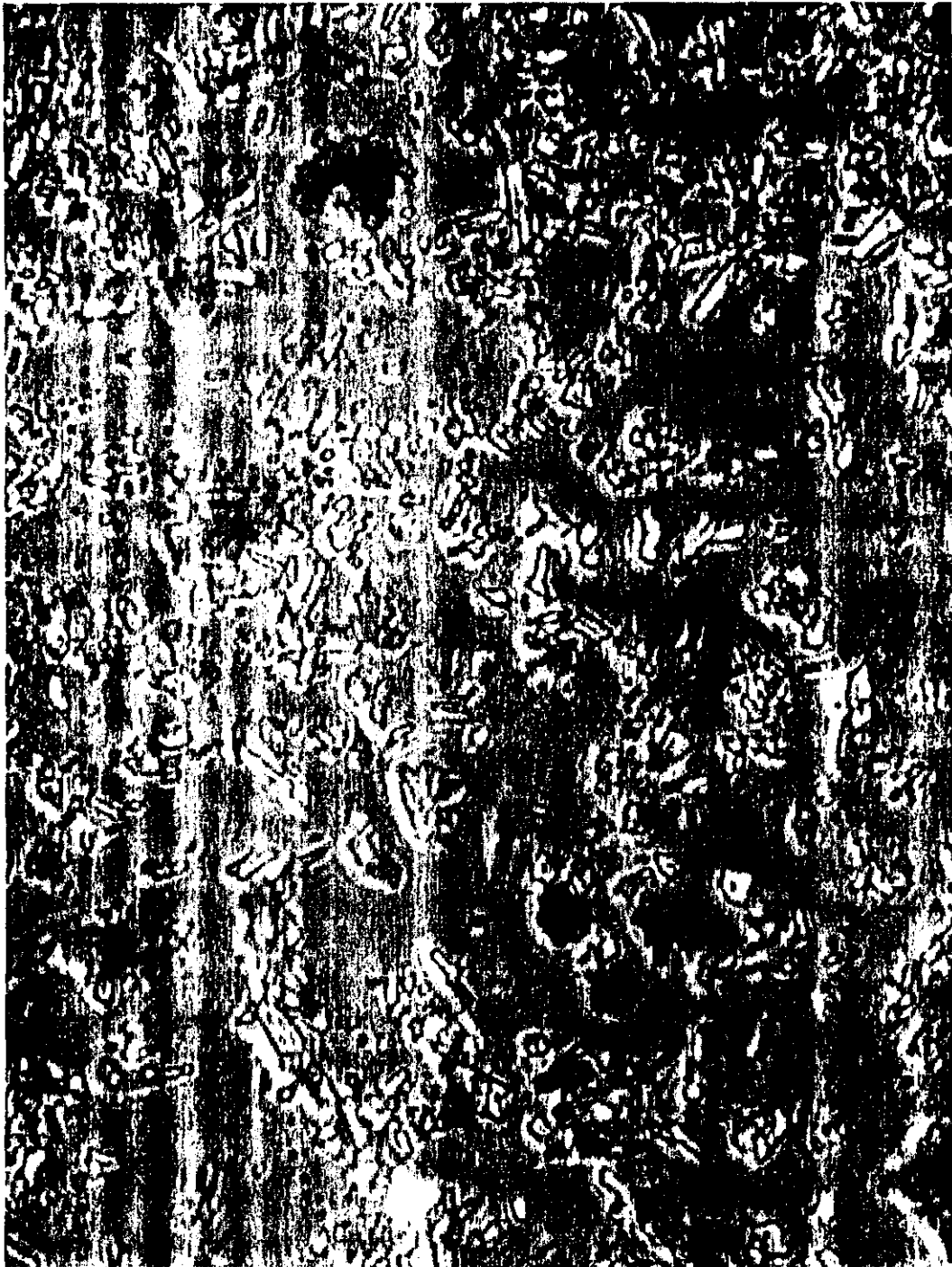
Specific S.A. = 1.3257 sq. m / g
 D (v, 0.9) = 26.43 um
 Uniformity = 1.498E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.01	0.06	0.01	5.69	4.93	6.63	58.97
0.06	0.03	0.07	0.05	6.63	4.54	7.72	63.50
0.07	0.07	0.08	0.11	7.72	4.07	9.00	67.57
0.08	0.13	0.09	0.25	9.00	3.61	10.48	71.18
0.09	0.24	0.11	0.49	10.48	3.26	12.21	74.43
0.11	0.42	0.13	0.90	12.21	3.06	14.22	77.49
0.13	0.67	0.15	1.57	14.22	3.02	16.57	80.51
0.15	0.99	0.17	2.56	16.57	3.07	19.31	83.58
0.17	1.37	0.20	3.92	19.31	3.14	22.49	86.72
0.20	1.75	0.23	5.68	22.49	3.11	26.20	89.83
0.23	2.07	0.27	7.74	26.20	2.90	30.53	92.72
0.27	2.21	0.31	9.96	30.53	2.49	35.56	95.21
0.31	2.12	0.36	12.07	35.56	1.94	41.43	97.16
0.36	1.88	0.42	13.93	41.43	1.35	48.27	98.51
0.42	1.54	0.49	15.47	48.27	0.82	56.23	99.33
0.49	1.19	0.58	16.67	56.23	0.43	65.51	99.76
0.58	0.86	0.67	17.52	65.51	0.18	76.32	99.94
0.67	0.62	0.78	18.14	76.32	0.06	88.91	100.00
0.78	0.64	0.91	18.79	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.72	1.06	19.51	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.88	1.24	20.39	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	1.15	1.44	21.54	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	1.51	1.68	23.05	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.96	1.95	25.01	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	2.52	2.28	27.53	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	3.14	2.65	30.67	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	3.80	3.09	34.47	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	4.40	3.60	38.86	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	4.88	4.19	43.74	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	5.14	4.88	48.88	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	5.15	5.69	54.04				

CeO2 (M20/2)

Volume (%)





91
2/12



MASTERSIZER

Result: Analysis Report

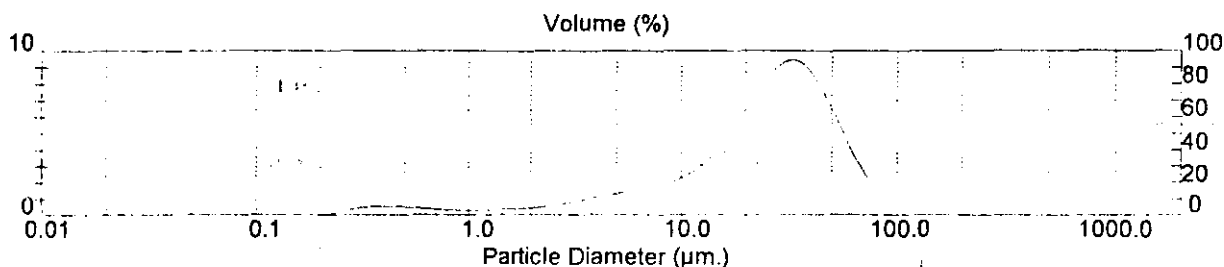
Sample Details		
Sample ID: DK 1a	Run Number: 1	Measured: Tue Sep 5 2000 9:27AM
Sample File: KD	Record Number: 63	Analysed: Tue Sep 5 2000 9:27AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHV L		

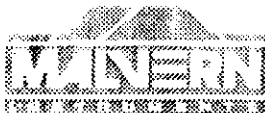
System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 15.1 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.676 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0200 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.2521 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 4.41 um	D (v, 0.5) = 26.14 um	D (v, 0.9) = 54.21 um
D [4, 3] = 28.40 um	D [3, 2] = 5.95 um	Span = 1.905E+00	Uniformity = 5.811E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	1.50	6.63	13.71
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	1.65	7.72	15.36
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	1.86	9.00	17.22
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	2.18	10.48	19.40
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	2.67	12.21	22.07
0.11	0.00	0.13	0.00	12.21	3.37	14.22	25.44
0.13	0.00	0.15	0.00	14.22	4.31	16.57	29.75
0.15	0.01	0.17	0.01	16.57	5.49	19.31	35.24
0.17	0.03	0.20	0.04	19.31	6.80	22.49	42.04
0.20	0.09	0.23	0.13	22.49	8.08	26.20	50.12
0.23	0.23	0.27	0.35	26.20	9.06	30.53	59.19
0.27	0.42	0.31	0.77	30.53	9.44	35.56	68.62
0.31	0.54	0.36	1.31	35.56	8.97	41.43	77.60
0.36	0.55	0.42	1.86	41.43	7.70	48.27	85.30
0.42	0.55	0.49	2.40	48.27	5.96	56.23	91.27
0.49	0.52	0.58	2.93	56.23	4.12	65.51	95.39
0.58	0.43	0.67	3.36	65.51	2.55	76.32	97.94
0.67	0.37	0.78	3.74	76.32	1.40	88.91	99.34
0.78	0.33	0.91	4.07	88.91	0.66	103.58	100.00
0.91	0.31	1.06	4.38	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.32	1.24	4.70	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.35	1.44	5.05	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.37	1.68	5.43	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.41	1.95	5.84	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.49	2.28	6.33	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.60	2.65	6.93	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.73	3.09	7.66	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.89	3.60	8.54	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	1.06	4.19	9.60	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	1.23	4.88	10.83	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	1.38	5.69	12.20				

DK 1a





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

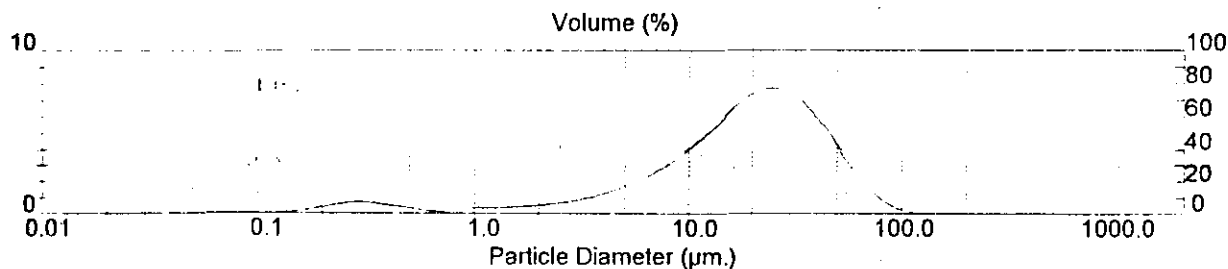
Sample Details		
Sample ID: DK 1b	Run Number: 2	Measured: Tue Sep 5 2000 10:39AM
Sample File: KC	Record Number: 64	Analysed: Tue Sep 5 2000 10:39AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHVL		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 18.7 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 1.001 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0217 %Vol	Density = 4.000 g/cub. cm	Specific S.A = 0.3920 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 3.57 um	D (v, 0.5) = 19.37 um	D (v, 0.9) = 47.04 um
D [4 3] = 23.16 um	D [3 2] = 3.83 um	Span = 2.245E+00	Uniformity = 7.006E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	2.17	6.63	16.68
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	2.65	7.72	19.33
0.07	0.01	0.08	0.01	7.72	3.22	9.00	22.55
0.08	0.01	0.09	0.02	9.00	3.90	10.48	26.44
0.09	0.03	0.11	0.05	10.48	4.66	12.21	31.10
0.11	0.05	0.13	0.10	12.21	5.48	14.22	36.58
0.13	0.11	0.15	0.21	14.22	6.28	16.57	42.87
0.15	0.20	0.17	0.40	16.57	6.98	19.31	49.85
0.17	0.32	0.20	0.73	19.31	7.47	22.49	57.32
0.20	0.49	0.23	1.22	22.49	7.67	26.20	64.99
0.23	0.65	0.27	1.86	26.20	7.54	30.53	72.53
0.27	0.73	0.31	2.59	30.53	7.04	35.56	79.57
0.31	0.68	0.36	3.27	35.56	6.17	41.43	85.74
0.36	0.56	0.42	3.83	41.43	5.02	48.27	90.76
0.42	0.44	0.49	4.27	48.27	3.77	56.23	94.53
0.49	0.32	0.58	4.59	56.23	2.55	65.51	97.08
0.58	0.21	0.67	4.80	65.51	1.53	76.32	98.61
0.67	0.12	0.78	4.92	76.32	0.80	88.91	99.41
0.78	0.06	0.91	4.98	88.91	0.35	103.58	99.77
0.91	0.36	1.06	5.35	103.58	0.13	120.67	99.89
1.06	0.38	1.24	5.72	120.67	0.04	140.58	99.94
1.24	0.41	1.44	6.13	140.58	0.02	163.77	99.96
1.44	0.44	1.68	6.57	163.77	0.02	190.80	99.98
1.68	0.49	1.95	7.06	190.80	0.01	222.28	99.99
1.95	0.57	2.28	7.62	222.28	0.01	258.95	100.00
2.28	0.67	2.65	8.29	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.80	3.09	9.09	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.97	3.60	10.06	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	1.19	4.19	11.25	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	1.46	4.88	12.71	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	1.79	5.69	14.50				

DK 1b





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

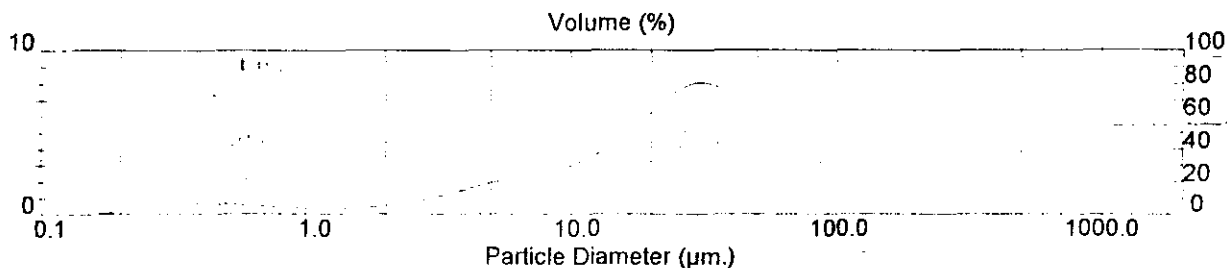
Sample Details		
Sample ID: DK 2	Run Number: 3	Measured: Tue Sep 5 2000 10:45AM
Sample File: KD	Record Number: 65	Analysed: Tue Sep 5 2000 10:45AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien, KHVL		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 16.3 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.950 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0174 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.3486 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 3.00 um	D (v, 0.5) = 22.10 um	D (v, 0.9) = 51.77 um
D [4, 3] = 25.02 um	D [3, 2] = 4.30 um	Span = 2.206E+00	Uniformity = 6.815E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	2.24	6.63	18.95
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	2.44	7.72	21.38
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	2.65	9.00	24.04
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	2.93	10.48	26.97
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	3.32	12.21	30.29
0.11	0.01	0.13	0.01	12.21	3.88	14.22	34.17
0.13	0.02	0.15	0.03	14.22	4.61	16.57	38.78
0.15	0.05	0.17	0.09	16.57	5.51	19.31	44.29
0.17	0.12	0.20	0.21	19.31	6.50	22.49	50.79
0.20	0.25	0.23	0.46	22.49	7.39	26.20	58.18
0.23	0.43	0.27	0.89	26.20	7.97	30.53	66.15
0.27	0.61	0.31	1.50	30.53	7.98	35.56	74.13
0.31	0.70	0.36	2.20	35.56	7.34	41.43	81.47
0.36	0.70	0.42	2.90	41.43	6.13	48.27	87.60
0.42	0.68	0.49	3.58	48.27	4.92	56.23	92.52
0.49	0.65	0.58	4.23	56.23	3.71	65.51	96.22
0.58	0.57	0.67	4.79	65.51	2.49	76.32	98.72
0.67	0.50	0.78	5.29	76.32	1.28	88.91	100.00
0.78	0.45	0.91	5.74	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.41	1.06	6.15	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.40	1.24	6.55	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.41	1.44	6.96	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.43	1.68	7.39	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.49	1.95	7.88	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.60	2.28	8.48	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.76	2.65	9.23	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.96	3.09	10.19	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	1.21	3.60	11.40	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	1.49	4.19	12.90	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	1.78	4.88	14.67	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	2.03	5.69	16.70				

DK 2



MALVERN MASTERSIZER

Result: Analysis Report

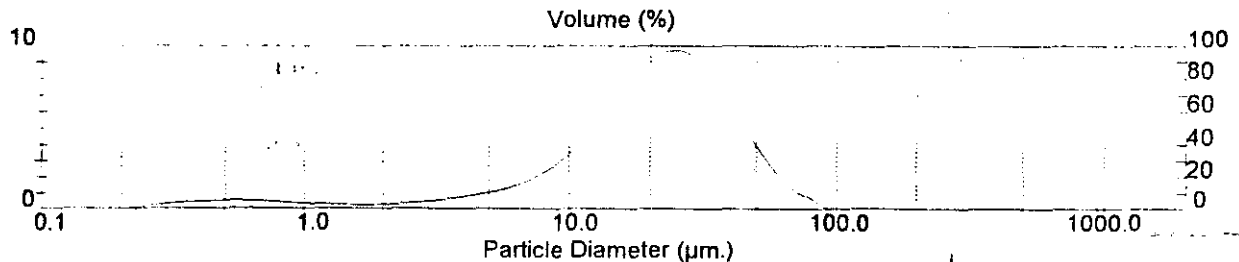
Sample Details		
Sample ID: DK 3	Run Number: 4	Measured: Tue Sep 5 2000 10:56AM
Sample File: KD	Record Number: 66	Analysed: Tue Sep 5 2000 10:56AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHV L		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 14.7 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.656 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0193 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.2417 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 5.60 um	D (v, 0.5) = 21.39 um	D (v, 0.9) = 44.16 um
D [4, 3] = 23.67 um	D [3, 2] = 6.21 um	Span = 1.802E+00	Uniformity = 5.516E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	1.44	6.63	11.57
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	1.87	7.72	13.43
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	2.46	9.00	15.89
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	3.24	10.48	19.13
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	4.25	12.21	23.38
0.11	0.00	0.13	0.00	12.21	5.48	14.22	28.86
0.13	0.00	0.15	0.00	14.22	6.84	16.57	35.70
0.15	0.01	0.17	0.01	16.57	8.18	19.31	43.89
0.17	0.02	0.20	0.03	19.31	9.23	22.49	53.12
0.20	0.07	0.23	0.10	22.49	9.70	26.20	62.82
0.23	0.17	0.27	0.27	26.20	9.44	30.53	72.26
0.27	0.31	0.31	0.59	30.53	8.45	35.56	80.71
0.31	0.42	0.36	1.01	35.56	6.93	41.43	87.64
0.36	0.47	0.42	1.48	41.43	5.16	48.27	92.79
0.42	0.52	0.49	1.99	48.27	3.49	56.23	96.29
0.49	0.55	0.58	2.55	56.23	2.10	65.51	98.39
0.58	0.52	0.67	3.07	65.51	1.11	76.32	99.50
0.67	0.50	0.78	3.57	76.32	0.50	88.91	100.00
0.78	0.43	0.91	4.00	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.38	1.06	4.38	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.34	1.24	4.72	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.31	1.44	5.03	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.28	1.68	5.31	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.28	1.95	5.59	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.32	2.28	5.92	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.38	2.65	6.30	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.47	3.09	6.77	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.58	3.60	7.35	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	0.73	4.19	8.08	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	0.91	4.88	8.99	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	1.14	5.69	10.12				

DK 3





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

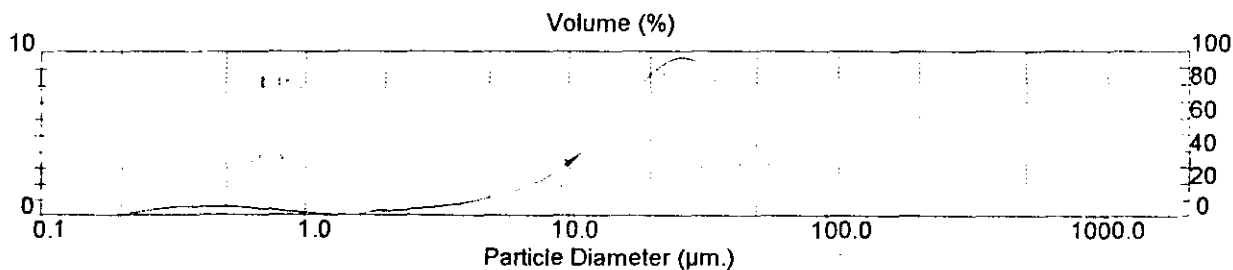
Sample Details		
Sample ID: DK 4	Run Number: 5	Measured: Tue Sep 5 2000 11 06AM
Sample File: KD	Record Number: 67	Analysed: Tue Sep 5 2000 11 06AM
Sample Path: C:\SIZER\MPIDATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHV		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 14.9 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.737 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0206 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.2597 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 5.76 um	D (v, 0.5) = 22.02 um	D (v, 0.9) = 45.43 um
D [4, 3] = 24.29 um	D [3, 2] = 5.78 um	Span = 1.802E+00	Uniformity = 5.546E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	1.54	6.63	11.42
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	1.94	7.72	13.37
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	2.48	9.00	15.85
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	3.19	10.48	19.04
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	4.09	12.21	23.12
0.11	0.00	0.13	0.00	12.21	5.18	14.22	28.31
0.13	0.01	0.15	0.01	14.22	6.42	16.57	34.73
0.15	0.02	0.17	0.03	16.57	7.72	19.31	42.45
0.17	0.05	0.20	0.08	19.31	8.84	22.49	51.28
0.20	0.14	0.23	0.22	22.49	9.51	26.20	60.80
0.23	0.28	0.27	0.50	26.20	9.52	30.53	70.32
0.27	0.45	0.31	0.95	30.53	8.75	35.56	79.07
0.31	0.55	0.36	1.51	35.56	7.34	41.43	86.42
0.36	0.57	0.42	2.07	41.43	5.59	48.27	92.01
0.42	0.57	0.49	2.64	48.27	3.85	56.23	95.86
0.49	0.55	0.58	3.19	56.23	2.34	65.51	98.20
0.58	0.47	0.67	3.66	65.51	1.24	76.32	99.44
0.67	0.39	0.78	4.05	76.32	0.56	88.91	100.00
0.78	0.28	0.91	4.34	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.20	1.06	4.54	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.13	1.24	4.67	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.08	1.44	4.75	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.04	1.68	4.79	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.27	1.95	5.06	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.32	2.28	5.38	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.39	2.65	5.77	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.49	3.09	6.26	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.62	3.60	6.88	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	0.78	4.19	7.66	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	0.99	4.88	8.65	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	1.23	5.69	9.89				

DK 4





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

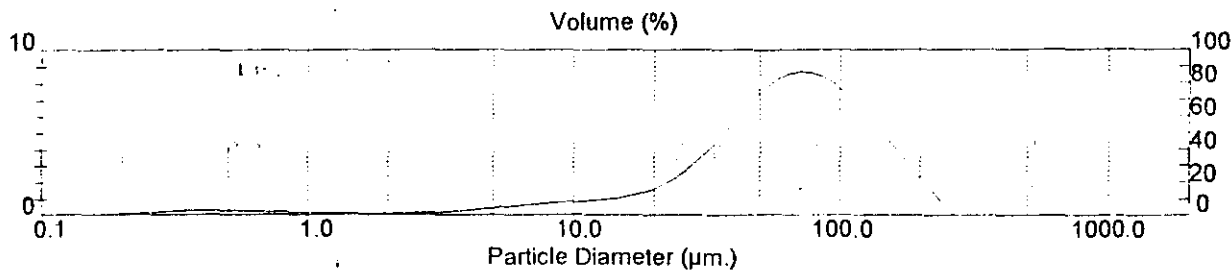
Sample Details		
Sample ID: Sample DK5	Run Number: 1	Measured: Tue Sep 19 2000 10:05AM
Sample File: KD	Record Number: 68	Analysed: Tue Sep 19 2000 10:05AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Anh Hung Do tai trung tam khoa hoc vat lieu		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 10.8 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 1.181 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0277 %Vol	Density = 4.000 g / cub cm	Specific S.A = 0.1448 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 14.30 um	D (v, 0.5) = 63.60 um	D (v, 0.9) = 143.24 um
D [4.3] = 72.85 um	D [3.2] = 10.36 um	Span = 2.027E+00	Uniformity = 6.072E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	0.61	6.63	5.74
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	0.70	7.72	6.44
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	0.78	9.00	7.22
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	0.84	10.48	8.06
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	0.91	12.21	8.97
0.11	0.00	0.13	0.01	12.21	0.99	14.22	9.96
0.13	0.01	0.15	0.02	14.22	1.13	16.57	11.09
0.15	0.02	0.17	0.04	16.57	1.37	19.31	12.47
0.17	0.05	0.20	0.09	19.31	1.76	22.49	14.23
0.20	0.10	0.23	0.20	22.49	2.33	26.20	16.56
0.23	0.17	0.27	0.37	26.20	3.12	30.53	19.68
0.27	0.25	0.31	0.62	30.53	4.13	35.56	23.82
0.31	0.29	0.36	0.90	35.56	5.33	41.43	29.14
0.36	0.29	0.42	1.20	41.43	6.55	48.27	35.69
0.42	0.30	0.49	1.49	48.27	7.61	56.23	43.30
0.49	0.30	0.58	1.79	56.23	8.35	65.51	51.65
0.58	0.27	0.67	2.06	65.51	8.65	76.32	60.30
0.67	0.25	0.78	2.30	76.32	8.47	88.91	68.77
0.78	0.21	0.91	2.52	88.91	7.89	103.58	76.66
0.91	0.19	1.06	2.70	103.58	6.98	120.67	83.64
1.06	0.16	1.24	2.86	120.67	5.74	140.58	89.38
1.24	0.14	1.44	3.00	140.58	4.51	163.77	93.89
1.44	0.12	1.68	3.12	163.77	3.27	190.80	97.16
1.68	0.11	1.95	3.22	190.80	2.04	222.28	99.20
1.95	0.12	2.28	3.34	222.28	0.80	258.95	100.00
2.28	0.14	2.65	3.48	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.18	3.09	3.66	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.24	3.60	3.90	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	0.31	4.19	4.21	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	0.41	4.88	4.62	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	0.51	5.69	5.13				

DK 5





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

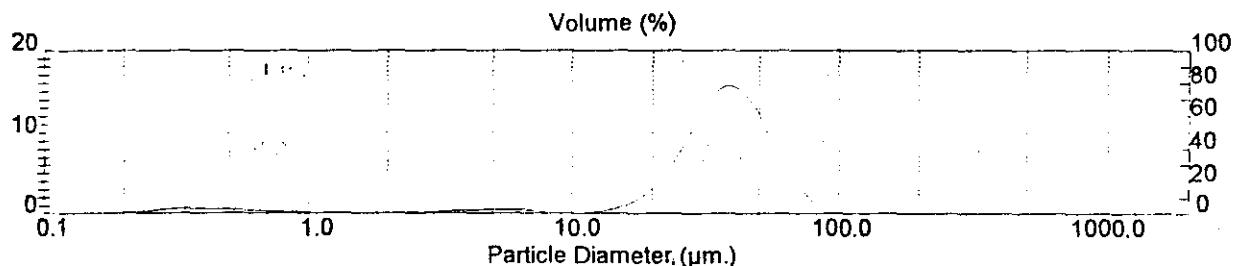
Sample Details		
Sample ID: Sample DK7	Run Number: 2	Measured: Tue Sep 19 2000 10:12AM
Sample File: KD	Record Number: 69	Analysed: Tue Sep 19 2000 10:12AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Anh Hung Do tai trung tam khoa hoc vat lieu		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 13.1 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 1.567 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0222 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.2552 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 15.03 um	D (v, 0.5) = 36.48 um	D (v, 0.9) = 58.00 um
D [4, 3] = 36.49 um	D [3, 2] = 5.88 um	Span = 1.178E+00	Uniformity = 3.610E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	0.52	6.63	8.60
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	0.43	7.72	9.03
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	0.08	9.00	9.12
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	0.08	10.48	9.20
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	0.16	12.21	9.36
0.11	0.00	0.13	0.00	12.21	0.39	14.22	9.75
0.13	0.01	0.15	0.01	14.22	0.91	16.57	10.66
0.15	0.03	0.17	0.05	16.57	1.92	19.31	12.58
0.17	0.09	0.20	0.13	19.31	3.73	22.49	16.32
0.20	0.20	0.23	0.34	22.49	6.63	26.20	22.95
0.23	0.39	0.27	0.73	26.20	10.45	30.53	33.40
0.27	0.59	0.31	1.33	30.53	14.02	35.56	47.42
0.31	0.68	0.36	2.01	35.56	15.62	41.43	63.04
0.36	0.66	0.42	2.67	41.43	14.34	48.27	77.38
0.42	0.61	0.49	3.28	48.27	11.00	56.23	95.38
0.49	0.55	0.58	3.83	56.23	7.00	65.51	95.38
0.58	0.43	0.67	4.26	65.51	3.60	76.32	98.98
0.67	0.34	0.78	4.61	76.32	1.02	88.91	100.00
0.78	0.28	0.91	4.88	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.23	1.06	5.11	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.19	1.24	5.30	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.16	1.44	5.46	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.13	1.68	5.60	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.12	1.95	5.72	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.13	2.28	5.86	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.17	2.65	6.03	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.24	3.09	6.26	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.33	3.60	6.59	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	0.43	4.19	7.02	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	0.51	4.88	7.53	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	0.55	5.69	8.08				

DK 7





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

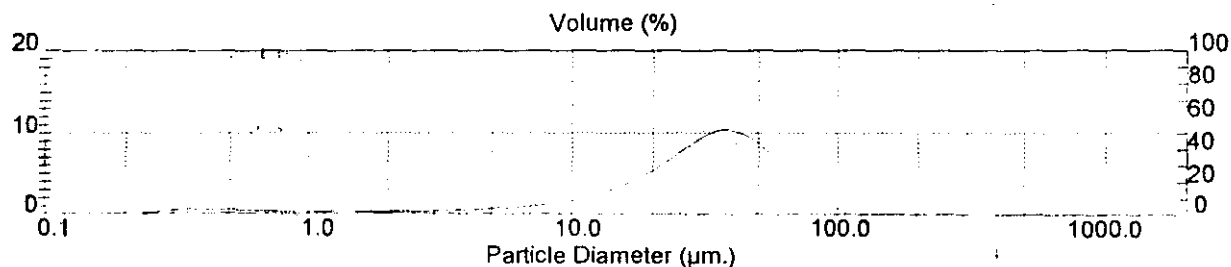
Sample Details		
Sample ID: Sample DKB	Run Number: 3	Measured: Tue Sep 19 2000 10:23AM
Sample File: KD	Record Number: 70	Analysed: Tue Sep 19 2000 10:23AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Anh Hung		
Do tại trung tâm khoa học vật liệu		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 14.1 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.810 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0222 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.2226 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 7.20 um	D (v, 0.5) = 31.42 um	D (v, 0.9) = 61.11 um
D [4.3] = 33.41 um	D [3.2] = 6.74 um	Span = 1.716E+00	Uniformity = 5.206E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	0.88	6.63	9.45
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	1.06	7.72	10.51
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	1.31	9.00	11.82
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	1.64	10.48	13.46
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	2.11	12.21	15.56
0.11	0.00	0.13	0.00	12.21	2.73	14.22	18.30
0.13	0.00	0.15	0.00	14.22	3.54	16.57	21.84
0.15	0.01	0.17	0.01	16.57	4.57	19.31	26.41
0.17	0.02	0.20	0.03	19.31	5.81	22.49	32.22
0.20	0.08	0.23	0.11	22.49	7.25	26.20	39.47
0.23	0.21	0.27	0.32	26.20	8.72	30.53	48.19
0.27	0.40	0.31	0.71	30.53	9.91	35.56	58.10
0.31	0.52	0.36	1.23	35.56	10.36	41.43	68.47
0.36	0.53	0.42	1.76	41.43	9.76	48.27	78.22
0.42	0.53	0.49	2.28	48.27	8.20	56.23	86.43
0.49	0.51	0.58	2.79	56.23	6.07	65.51	92.49
0.58	0.42	0.67	3.22	65.51	3.97	76.32	96.47
0.67	0.37	0.78	3.58	76.32	2.31	88.91	98.78
0.78	0.32	0.91	3.90	88.91	1.18	103.58	99.95
0.91	0.29	1.06	4.19	103.58	0.05	120.67	100.00
1.06	0.29	1.24	4.48	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.29	1.44	4.77	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.29	1.68	5.05	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.28	1.95	5.33	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.29	2.28	5.63	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.32	2.65	5.94	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.36	3.09	6.30	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.42	3.60	6.72	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	0.51	4.19	7.23	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	0.61	4.88	7.84	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	0.74	5.69	8.58				

DK 8





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

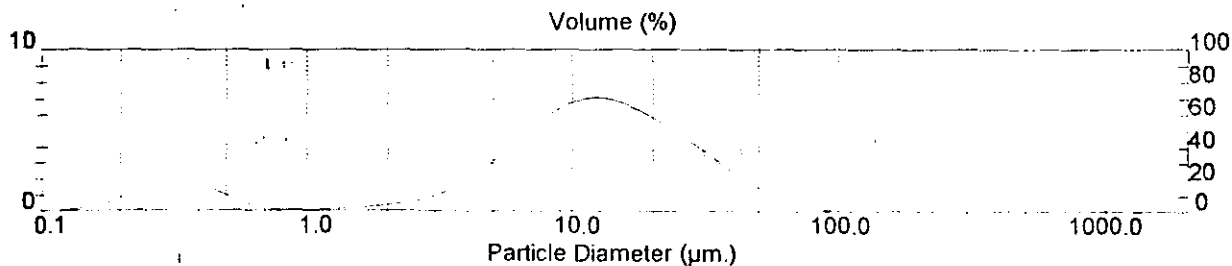
Sample Details		
Sample ID: Sample DK1B70	Run Number: 5	Measured: Tue Sep 19 2000 10:38AM
Sample File: KD	Record Number: 72	Analysed: Tue Sep 19 2000 10:38AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Anh Hung		
Do tai trung tam khoa hoc vat lieu		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 18.3 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.774 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0135 %Vol	Density = 4.000 g / cub cm	Specific S.A. = 0.7550 sq m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.45 um	D (v, 0.5) = 11.28 um	D (v, 0.9) = 32.08 um
D [4, 3] = 14.76 um	D [3, 2] = 1.99 um	Span = 2.805E+00	Uniformity = 8.311E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	4.32	6.63	28.59
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	5.25	7.72	33.85
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	6.09	9.00	39.94
0.08	0.01	0.09	0.01	9.00	6.71	10.48	46.65
0.09	0.02	0.11	0.03	10.48	7.03	12.21	53.68
0.11	0.06	0.13	0.09	12.21	7.03	14.22	60.70
0.13	0.14	0.15	0.23	14.22	6.76	16.57	67.46
0.15	0.31	0.17	0.54	16.57	6.30	19.31	73.76
0.17	0.61	0.20	1.14	19.31	5.71	22.49	79.48
0.20	1.06	0.23	2.21	22.49	5.03	26.20	84.50
0.23	1.60	0.27	3.81	26.20	4.28	30.53	88.78
0.27	1.99	0.31	5.80	30.53	3.48	35.56	92.26
0.31	1.99	0.36	7.80	35.56	2.70	41.43	94.96
0.36	1.68	0.42	9.48	41.43	1.99	48.27	96.95
0.42	1.29	0.49	10.77	48.27	1.36	56.23	98.31
0.49	0.96	0.58	11.63	56.23	0.86	65.51	99.17
0.58	0.43	0.67	12.06	65.51	0.50	76.32	99.67
0.67	0.15	0.78	12.21	76.32	0.28	88.91	99.95
0.78	0.11	0.91	12.31	88.91	0.05	103.58	100.00
0.91	0.10	1.06	12.41	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.12	1.24	12.53	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.18	1.44	12.71	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.25	1.68	12.96	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.33	1.95	13.29	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.45	2.28	13.73	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.62	2.65	14.35	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.88	3.09	15.23	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	1.28	3.60	16.51	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	1.83	4.19	18.34	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	2.54	4.88	20.88	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	3.39	5.69	24.28				

DK 1b70





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

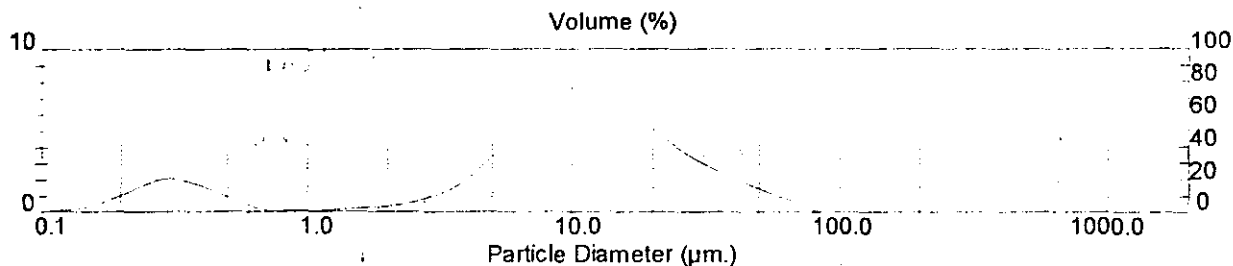
Sample Details		
Sample ID: Sample DK1B90	Run Number: 6	Measured: Tue Sep 19 2000 10:45AM
Sample File: KD	Record Number: 73	Analysed: Tue Sep 19 2000 10:45AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Anh Hung		
Do tai trung tam khoa hoc vat lieu		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 17.6 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.824 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0124 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.8254 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.41 um	D (v, 0.5) = 10.28 um	D (v, 0.9) = 29.79 um
D [4, 3] = 13.59 um	D [3, 2] = 1.82 um	Span = 2.857E+00	Uniformity = 8.368E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	4.91	6.63	30.43
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	6.02	7.72	36.46
0.07	0.01	0.08	0.01	7.72	6.96	9.00	43.42
0.08	0.02	0.09	0.03	9.00	7.55	10.48	50.96
0.09	0.04	0.11	0.07	10.48	7.66	12.21	58.63
0.11	0.10	0.13	0.17	12.21	7.32	14.22	65.95
0.13	0.22	0.15	0.39	14.22	6.63	16.57	72.58
0.15	0.43	0.17	0.82	16.57	5.76	19.31	78.34
0.17	0.77	0.20	1.59	19.31	4.84	22.49	83.18
0.20	1.24	0.23	2.84	22.49	4.00	26.20	87.18
0.23	1.75	0.27	4.58	26.20	3.30	30.53	90.49
0.27	2.06	0.31	6.65	30.53	2.72	35.56	93.21
0.31	2.01	0.36	8.65	35.56	2.21	41.43	95.42
0.36	1.67	0.42	10.32	41.43	1.75	48.27	97.17
0.42	1.25	0.49	11.57	48.27	1.31	56.23	98.48
0.49	0.80	0.58	12.37	56.23	0.91	65.51	99.39
0.58	0.37	0.67	12.74	65.51	0.51	76.32	99.90
0.67	0.10	0.78	12.84	76.32	0.10	88.91	100.00
0.78	0.08	0.91	12.91	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.08	1.06	12.99	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.11	1.24	13.10	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.17	1.44	13.27	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.24	1.68	13.51	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.31	1.95	13.82	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.42	2.28	14.24	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.59	2.65	14.83	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.87	3.09	15.70	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	1.31	3.60	17.01	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	1.94	4.19	18.95	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	2.78	4.88	21.73	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	3.80	5.69	25.53				

DK 1B90





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

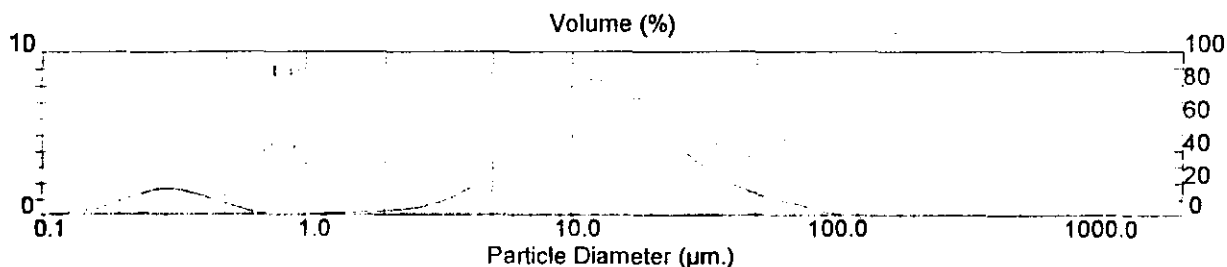
Sample Details		
Sample ID Sample DK1B12	Run Number: 4	Measured: Tue Sep 19 2000 10:30AM
Sample File KD	Record Number: 71	Analysed: Tue Sep 19 2000 10:30AM
Sample Path C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Anh Hung Do tai trung tam khoa hoc vat lieu		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 15.8 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.924 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0129 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.6863 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v. 0.1) = 0.61 um	D (v. 0.5) = 11.53 um	D (v. 0.9) = 31.07 um
D [4.3] = 15.03 um	D [3.2] = 2.19 um	Span = 2.642E+00	Uniformity = 7.812E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	4.35	6.63	24.55
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	5.63	7.72	30.17
0.07	0.01	0.08	0.01	7.72	6.86	9.00	37.03
0.08	0.02	0.09	0.03	9.00	7.81	10.48	44.84
0.09	0.04	0.11	0.07	10.48	8.29	12.21	53.14
0.11	0.09	0.13	0.16	12.21	8.23	14.22	61.37
0.13	0.19	0.15	0.36	14.22	7.66	16.57	69.03
0.15	0.37	0.17	0.73	16.57	6.76	19.31	75.78
0.17	0.65	0.20	1.37	19.31	5.67	22.49	81.46
0.20	1.01	0.23	2.39	22.49	4.58	26.20	86.04
0.23	1.40	0.27	3.79	26.20	3.60	30.53	89.64
0.27	1.63	0.31	5.42	30.53	2.80	35.56	92.44
0.31	1.58	0.36	7.00	35.56	2.17	41.43	94.62
0.36	1.30	0.42	8.30	41.43	1.69	48.27	96.31
0.42	0.96	0.49	9.26	48.27	1.32	56.23	97.63
0.49	0.61	0.58	9.87	56.23	1.00	65.51	98.64
0.58	0.27	0.67	10.14	65.51	0.73	76.32	99.37
0.67	0.06	0.78	10.20	76.32	0.45	88.91	99.82
0.78	0.05	0.91	10.25	88.91	0.18	103.58	100.00
0.91	0.06	1.06	10.32	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.10	1.24	10.42	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.15	1.44	10.57	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.20	1.68	10.77	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.25	1.95	11.02	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.31	2.28	11.33	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.42	2.65	11.75	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.61	3.09	12.36	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.95	3.60	13.31	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	1.48	4.19	14.79	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	2.22	4.88	17.01	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	3.19	5.69	20.20				

DK 1b12





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

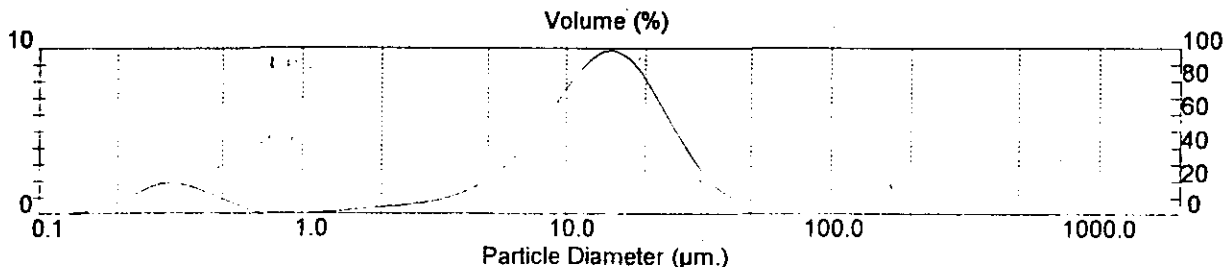
Sample Details		
Sample ID: DK 18	Run Number: 1	Measured: Wed Nov 8 2000 9:24AM
Sample File: KD	Record Number: 74	Analysed: Wed Nov 8 2000 9:24AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHV L		

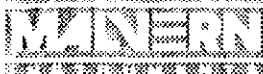
System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 16.0 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.751 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0127 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.6581 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.54 um	D (v, 0.5) = 12.41 um	D (v, 0.9) = 25.37 um
D [4, 3] = 13.40 um	D [3, 2] = 2.28 um	Span = 2.000E+00	Uniformity = 5.661E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	3.26	6.63	22.80
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	4.42	7.72	27.22
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	5.80	9.00	33.02
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	7.30	10.48	40.32
0.09	0.01	0.11	0.01	10.48	8.67	12.21	48.99
0.11	0.03	0.13	0.04	12.21	9.62	14.22	58.61
0.13	0.08	0.15	0.11	14.22	9.81	16.57	68.42
0.15	0.21	0.17	0.32	16.57	9.12	19.31	77.54
0.17	0.47	0.20	0.79	19.31	7.68	22.49	85.22
0.20	0.88	0.23	1.68	22.49	5.87	26.20	91.09
0.23	1.40	0.27	3.08	26.20	4.10	30.53	95.19
0.27	1.81	0.31	4.89	30.53	2.60	35.53	97.79
0.31	1.86	0.36	6.75	35.56	1.48	41.43	99.27
0.36	1.59	0.42	8.34	41.43	0.73	48.27	100.00
0.42	1.19	0.49	9.53	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	0.74	0.58	10.26	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	0.32	0.67	10.58	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	0.05	0.78	10.63	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.04	0.91	10.67	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.05	1.06	10.72	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.09	1.24	10.81	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.18	1.44	10.99	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.27	1.68	11.26	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.36	1.95	11.62	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.47	2.28	12.09	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.57	2.65	12.67	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.70	3.09	13.36	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.89	3.60	14.25	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	1.22	4.19	15.47	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	1.69	4.88	17.16	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	2.37	5.69	19.53				

DK 18





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

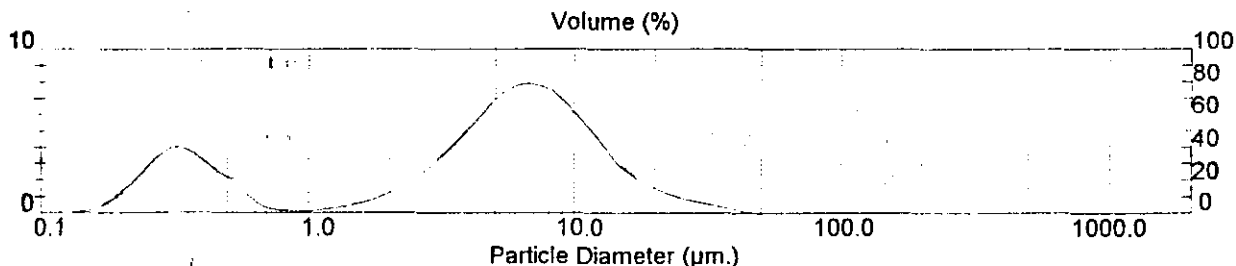
Sample Details		
Sample ID: DK 20	Run Number: 2	Measured: Wed Nov 8 2000 10:08AM
Sample File: KD	Record Number: 75	Analysed: Wed Nov 8 2000 10:08AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHVL		

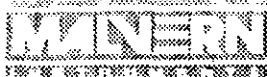
System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 20.9 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.685 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0092 %Vol	Density = 4.000 g/cub. cm	Specific S.A. = 1.2407 sq. m/g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.32 um	D (v, 0.5) = 5.33 um	D (v, 0.9) = 13.49 um
D [4, 3] = 6.45 um	D [3, 2] = 1.21 um	Span = 2.470E+00	Uniformity = 7.969E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	7.79	6.63	60.97
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	7.80	7.72	68.78
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	7.26	9.00	76.04
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	6.27	10.48	82.31
0.09	0.00	0.11	0.01	10.48	5.05	12.21	87.37
0.11	0.02	0.13	0.03	12.21	3.84	14.22	91.21
0.13	0.08	0.15	0.11	14.22	2.78	16.57	93.99
0.15	0.26	0.17	0.37	16.57	1.97	19.31	95.96
0.17	0.68	0.20	1.05	19.31	1.39	22.49	97.35
0.20	1.50	0.23	2.55	22.49	1.00	26.20	98.34
0.23	2.70	0.27	5.25	26.20	0.73	30.53	99.07
0.27	3.75	0.31	9.00	30.53	0.52	35.56	99.59
0.31	3.98	0.36	12.98	35.56	0.31	41.43	99.90
0.36	3.41	0.42	16.39	41.43	0.10	48.27	100.00
0.42	2.59	0.49	18.98	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	1.68	0.58	20.67	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	0.82	0.67	21.49	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	0.30	0.78	21.79	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.18	0.91	21.97	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.14	1.06	22.11	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.26	1.24	22.36	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.40	1.44	22.76	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.63	1.68	23.39	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.94	1.95	24.33	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.42	2.28	25.76	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	2.04	2.65	27.80	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	2.87	3.09	30.66	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	3.89	3.60	34.56	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	5.09	4.19	39.65	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	6.28	4.88	45.93	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	7.25	5.69	53.19				

DK 20





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

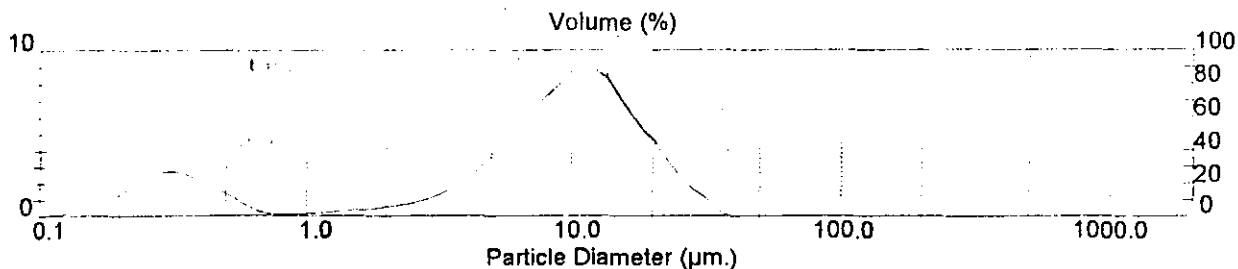
Sample Details		
Sample ID: DK 22	Run Number: 3	Measured: Wed Nov 8 2000 10:17AM
Sample File: KD	Record Number: 76	Analysed: Wed Nov 8 2000 10:17AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHVL		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 20.6 %
Presentation: 50HD	(Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300)	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 1.076 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0120 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.0364 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.34 um	D (v, 0.5) = 8.73 um	D (v, 0.9) = 19.12 um
D [4.3] = 9.51 um	D [3.2] = 1.45 um	Span = 2.150E+00	Uniformity = 6.450E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	5.31	6.63	37.19
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	6.61	7.72	43.81
0.07	0.00	0.08	0.01	7.72	7.78	9.00	51.59
0.08	0.01	0.09	0.02	9.00	8.58	10.48	60.17
0.09	0.04	0.11	0.06	10.48	8.79	12.21	68.95
0.11	0.10	0.13	0.16	12.21	8.32	14.22	77.28
0.13	0.24	0.15	0.40	14.22	7.26	16.57	84.53
0.15	0.52	0.17	0.92	16.57	5.80	19.31	90.33
0.17	0.96	0.20	1.88	19.31	4.23	22.49	94.57
0.20	1.57	0.23	3.45	22.49	2.81	26.20	97.37
0.23	2.23	0.27	5.68	26.20	1.67	30.53	99.05
0.27	2.67	0.31	8.34	30.53	0.88	35.56	99.92
0.31	2.65	0.36	10.99	35.56	0.08	41.43	100.00
0.36	2.26	0.42	13.25	41.43	0.00	48.27	100.00
0.42	1.73	0.49	14.97	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	1.14	0.58	16.12	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	0.59	0.67	16.70	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	0.21	0.78	16.91	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.17	0.91	17.09	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.18	1.06	17.26	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.23	1.24	17.49	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.32	1.44	17.82	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.42	1.68	18.23	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.50	1.95	18.74	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.62	2.28	19.36	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.79	2.65	20.15	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	1.06	3.09	21.21	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	1.48	3.60	22.69	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	2.12	4.19	24.80	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	2.99	4.88	27.80	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	4.08	5.69	31.88				

DK 22





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

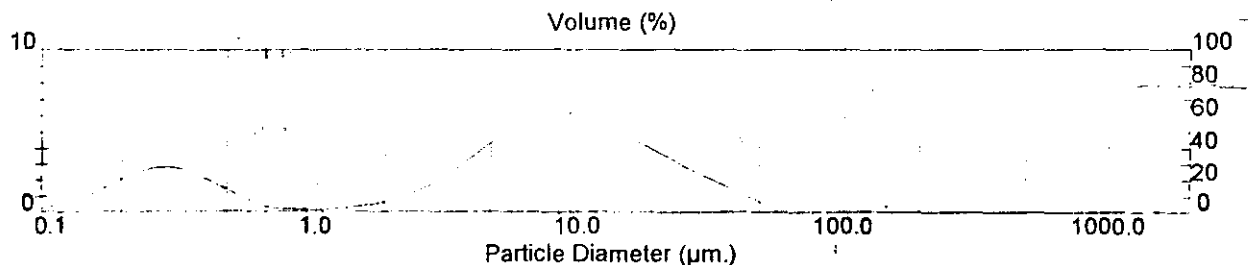
Sample ID: DK 23	Run Number: 4	Measured: Wed Nov 8 2000 10:23AM
Sample File: KD	Record Number: 77	Analysed: Wed Nov 8 2000 10:23AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHV		

System Details		Measured Beam Obscuration: 15.6 %
Sampler: Internal	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Presentation: 50HD		Residual: 1.446 %
Analysis Model: Polydisperse		
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0079 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.4312 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.28 um	D (v, 0.5) = 7.45 um	D (v, 0.9) = 23.74 um
D [4.3] = 10.06 um	D [3.2] = 1.05 um	Span = 3.152E+00	Uniformity = 9.651E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.01	0.06	0.01	5.69	5.40	6.63	45.51
0.06	0.03	0.07	0.04	6.63	5.94	7.72	51.45
0.07	0.06	0.08	0.10	7.72	6.23	9.00	57.69
0.08	0.13	0.09	0.23	9.00	6.25	10.48	63.94
0.09	0.25	0.11	0.48	10.48	6.01	12.21	69.95
0.11	0.46	0.13	0.94	12.21	5.58	14.22	75.53
0.13	0.77	0.15	1.71	14.22	5.03	16.57	80.56
0.15	1.20	0.17	2.91	16.57	4.43	19.31	84.99
0.17	1.71	0.20	4.62	19.31	3.81	22.49	88.80
0.20	2.23	0.23	6.86	22.49	3.21	26.20	92.00
0.23	2.66	0.27	9.52	26.20	2.64	30.53	94.64
0.27	2.84	0.31	12.36	30.53	2.12	35.56	96.76
0.31	2.68	0.36	15.03	35.56	1.59	41.43	98.35
0.36	2.26	0.42	17.30	41.43	1.07	48.27	99.42
0.42	1.75	0.49	19.05	48.27	0.55	56.23	99.97
0.49	1.20	0.58	20.25	56.23	0.03	65.51	100.00
0.58	0.68	0.67	20.93	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	0.29	0.78	21.22	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.21	0.91	21.43	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.16	1.06	21.59	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.17	1.24	21.76	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.24	1.44	22.00	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.35	1.68	22.35	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.51	1.95	22.86	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.76	2.28	23.62	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	1.12	2.65	24.73	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	1.61	3.09	26.34	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	2.24	3.60	28.58	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	3.01	4.19	31.59	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	3.85	4.88	35.43	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	4.68	5.69	40.11				

DK 23





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

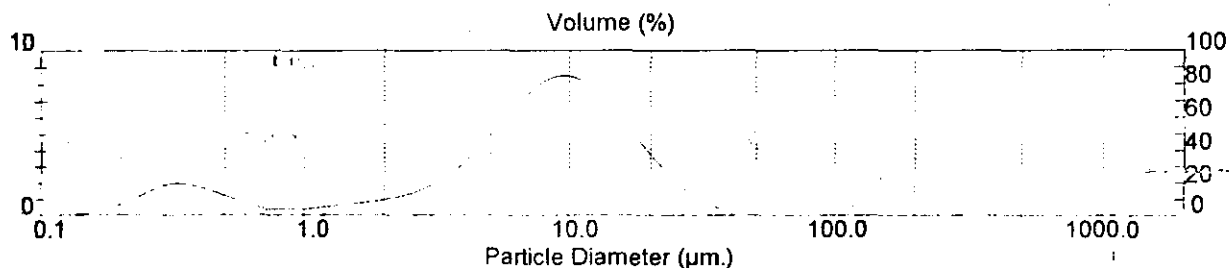
Sample Details		
Sample ID: DK 24	Run Number: 5	Measured: Wed Nov 8 2000 10:34AM
Sample File: KD	Record Number: 78	Analysed: Wed Nov 8 2000 10:34AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHV L		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 21.6 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.536 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0129 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.7772 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.49 um	D (v, 0.5) = 7.89 um	D (v, 0.9) = 18.09 um
D [4, 3] = 9.00 um	D [3, 2] = 1.93 um	Span = 2.232E+00	Uniformity = 6.613E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	6.49	6.63	41.36
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	7.54	7.72	48.90
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	8.27	9.00	57.17
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	8.49	10.48	65.66
0.09	0.01	0.11	0.01	10.48	8.13	12.21	73.79
0.11	0.02	0.13	0.03	12.21	7.27	14.22	81.07
0.13	0.07	0.15	0.09	14.22	6.06	16.57	87.13
0.15	0.19	0.17	0.28	16.57	4.72	19.31	91.85
0.17	0.44	0.20	0.72	19.31	3.42	22.49	95.27
0.20	0.85	0.23	1.57	22.49	2.28	26.20	97.55
0.23	1.39	0.27	2.96	26.20	1.38	30.53	98.93
0.27	1.84	0.31	4.80	30.53	0.73	35.56	99.67
0.31	1.99	0.36	6.79	35.56	0.33	41.43	100.00
0.36	1.81	0.42	8.60	41.43	0.00	48.27	100.00
0.42	1.49	0.49	10.08	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	1.09	0.58	11.18	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	0.69	0.67	11.87	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	0.43	0.78	12.30	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.40	0.91	12.70	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.42	1.06	13.12	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.49	1.24	13.61	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.62	1.44	14.23	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.73	1.68	14.96	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.84	1.95	15.80	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.04	2.29	16.84	222.28	0.00	258.95	100.00
2.29	1.31	2.65	18.15	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	1.72	3.09	19.87	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	2.32	3.60	22.19	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	3.15	4.19	25.34	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	4.19	4.88	29.52	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	5.34	5.69	34.86				

DK 24





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

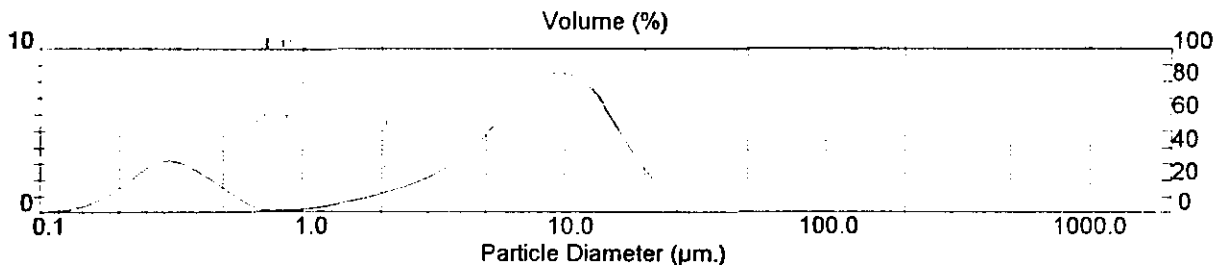
Sample Details		
Sample ID: DK 26	Run Number: 6	Measured: Wed Nov 8 2000 10:41AM
Sample File: KD	Record Number: 79	Analysed: Wed Nov 8 2000 10:41AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHV.L		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 26.6 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 1.067 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0137 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.1884 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.32 um	D (v, 0.5) = 6.87 um	D (v, 0.9) = 15.18 um
D [4, 3] = 7.38 um	D [3, 2] = 1.26 um	Span = 2.162E+00	Uniformity = 6.665E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	6.29	6.63	48.33
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	7.39	7.72	55.73
0.07	0.00	0.08	0.01	7.72	8.22	9.00	63.95
0.08	0.01	0.09	0.02	9.00	8.50	10.48	72.45
0.09	0.03	0.11	0.05	10.48	8.07	12.21	80.52
0.11	0.10	0.13	0.15	12.21	6.98	14.22	87.50
0.13	0.25	0.15	0.40	14.22	5.45	16.57	92.94
0.15	0.55	0.17	0.95	16.57	3.81	19.31	96.76
0.17	1.06	0.20	2.01	19.31	2.35	22.49	99.11
0.20	1.78	0.23	3.79	22.49	0.89	26.20	100.00
0.23	2.59	0.27	6.38	26.20	0.00	30.53	100.00
0.27	3.14	0.31	9.52	30.53	0.00	35.56	100.00
0.31	3.12	0.36	12.64	35.56	0.00	41.43	100.00
0.36	2.64	0.42	15.28	41.43	0.00	48.27	100.00
0.42	1.97	0.49	17.26	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	1.25	0.58	18.51	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	0.57	0.67	19.08	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	0.14	0.78	19.21	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.13	0.91	19.35	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.18	1.06	19.52	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.29	1.24	19.82	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.50	1.44	20.32	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.74	1.68	21.06	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.98	1.95	22.03	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.29	2.28	23.33	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	1.62	2.65	24.94	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	2.02	3.09	26.96	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	2.54	3.60	29.50	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	3.24	4.19	32.74	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	4.13	4.88	36.87	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	5.17	5.69	42.04				

DK 26





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

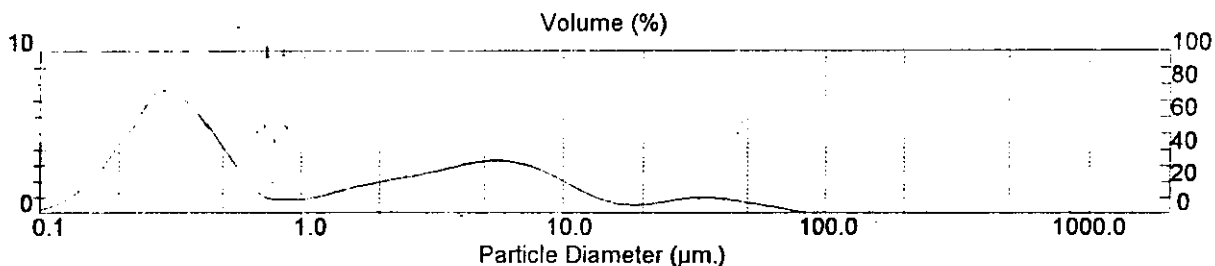
Sample Details		
Sample ID: DK 33	Run Number: 7	Measured: Wed Nov 8 2000 10:58AM
Sample File: KD	Record Number: 80	Analysed: Wed Nov 8 2000 10:58AM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vieri KHV L		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 23.3 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 1.695 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0061 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 2.9871 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.21 um	D (v, 0.5) = 0.61 um	D (v, 0.9) = 10.80 um
D [4, 3] = 4.86 um	D [3, 2] = 0.50 um	Span = 1.735E+01	Uniformity = 7.449E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	3.29	6.63	81.76
0.06	0.01	0.07	0.02	6.63	3.08	7.72	84.83
0.07	0.04	0.08	0.05	7.72	2.68	9.00	87.51
0.08	0.09	0.09	0.14	9.00	2.14	10.48	89.65
0.09	0.23	0.11	0.37	10.48	1.55	12.21	91.20
0.11	0.53	0.13	0.91	12.21	1.03	14.22	92.23
0.13	1.12	0.15	2.02	14.22	0.68	16.57	92.91
0.15	2.07	0.17	4.09	16.57	0.54	19.31	93.45
0.17	3.42	0.20	7.51	19.31	0.59	22.49	94.04
0.20	5.05	0.23	12.57	22.49	0.75	26.20	94.79
0.23	6.52	0.27	19.19	26.20	0.92	30.53	95.71
0.27	7.54	0.31	26.73	30.53	1.01	35.56	96.72
0.31	7.38	0.36	34.12	35.56	0.97	41.43	97.69
0.36	6.37	0.42	40.49	41.43	0.84	48.27	98.52
0.42	5.03	0.49	45.52	48.27	0.65	56.23	99.17
0.49	3.53	0.58	49.06	56.23	0.46	65.51	99.64
0.58	2.07	0.67	51.12	65.51	0.28	76.32	99.91
0.67	1.02	0.78	52.14	76.32	0.09	88.91	100.00
0.78	0.88	0.91	53.03	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.87	1.06	53.90	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	1.02	1.24	54.91	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	1.30	1.44	56.21	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	1.59	1.68	57.80	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.81	1.95	59.61	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	2.04	2.28	61.66	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	2.24	2.65	63.89	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	2.45	3.09	66.34	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	2.69	3.60	69.03	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	2.95	4.19	71.98	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	3.18	4.88	75.16	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	3.31	5.69	78.47				

DK 33





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

Sample ID DK 34

Sample File: KD

Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\

Sample Notes: PMS Vien KHV L

Sample Details

Run Number: 8

Record Number: 81

Measured: Wed Nov 8 2000 11:21AM

Analysed: Wed Nov 8 2000 11:21AM

Result Source: Analysed

System Details

Sampler: Internal

Presentation: 50HD

Analysis Model: Polydisperse

Modifications: None

[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]

Measured Beam Obscuration: 23.9 %

Residual: 0.759 %

Result Statistics

Distribution Type: Volume

Concentration = 0.0102 %Vol

Density = 4.000 g / cub. cm

Specific S.A. = 1.3854 sq. m / g

Mean Diameters:

D (v, 0.1) = 0.31 um

D (v, 0.5) = 6.01 um

D (v, 0.9) = 19.71 um

D [4, 3] = 8.37 um

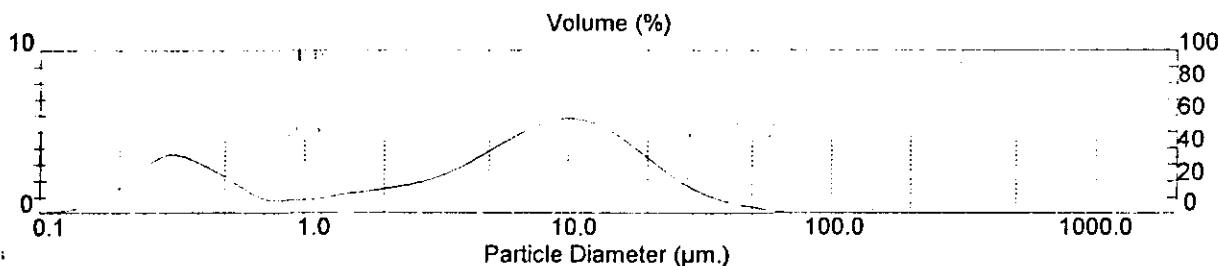
D [3, 2] = 1.08 um

Span = 3.228E+00

Uniformity = 1.072E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	4.64	6.63	53.04
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	5.20	7.72	58.23
0.07	0.00	0.08	0.01	7.72	5.61	9.00	63.85
0.08	0.01	0.09	0.02	9.00	5.80	10.48	69.65
0.09	0.04	0.11	0.06	10.48	5.72	12.21	75.37
0.11	0.11	0.13	0.17	12.21	5.37	14.22	80.74
0.13	0.28	0.15	0.45	14.22	4.77	16.57	85.51
0.15	0.60	0.17	1.05	16.57	4.01	19.31	89.52
0.17	1.15	0.20	2.20	19.31	3.19	22.49	92.70
0.20	1.93	0.23	4.13	22.49	2.40	26.20	95.10
0.23	2.82	0.27	6.95	26.20	1.73	30.53	96.84
0.27	3.47	0.31	10.42	30.53	1.21	35.56	98.05
0.31	3.56	0.36	13.98	35.56	0.83	41.43	98.88
0.36	3.17	0.42	17.16	41.43	0.57	48.27	99.45
0.42	2.62	0.49	19.78	48.27	0.37	56.23	99.82
0.49	1.98	0.58	21.76	56.23	0.18	65.51	100.00
0.58	1.32	0.67	23.07	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	0.86	0.78	23.93	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.81	0.91	24.74	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.83	1.06	25.57	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.94	1.24	26.52	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	1.13	1.44	27.65	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	1.29	1.68	28.93	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.41	1.95	30.34	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.58	2.28	31.92	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	1.76	2.65	33.68	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	2.02	3.09	35.70	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	2.38	3.60	38.08	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	2.85	4.19	40.93	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	3.42	4.88	44.35	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	4.04	5.69	48.39				

DK 34





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

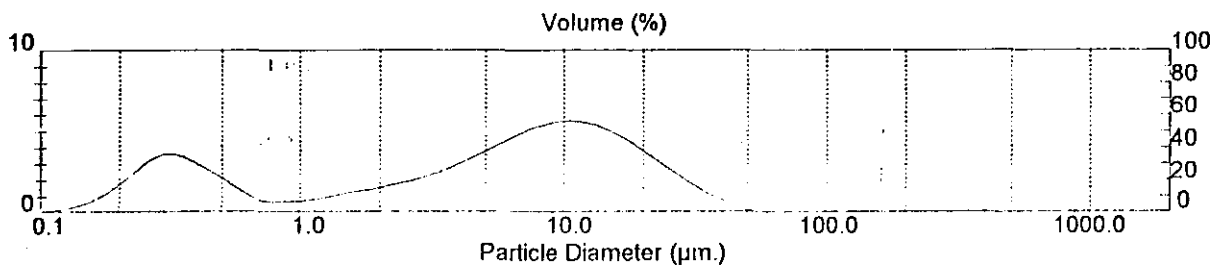
Sample Details		
Sample ID: DK 36	Run Number: 9	Measured: Wed Nov 8 2000 2:01PM
Sample File: KD	Record Number: 82	Analysed: Wed Nov 8 2000 2:01PM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHV L		
Do tai trung tam khoa hoc vat lieu		

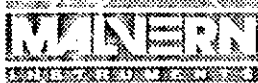
System Details		Measured Beam Obscuration: 17.9 %
Sampler: Internal	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Presentation: 50HD		Residual: 0.752 %
Analysis Model: Polydisperse		
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0075 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.4220 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.30 um	D (v, 0.5) = 6.06 um	D (v, 0.9) = 20.36 um
D [4, 3] = 8.41 um	D [3, 2] = 1.05 um	Span = 3.313E+00	Uniformity = 1.068E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	4.49	6.63	52.71
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	4.97	7.72	57.58
0.07	0.01	0.08	0.01	7.72	5.35	9.00	63.03
0.08	0.02	0.09	0.03	9.00	5.56	10.48	68.59
0.09	0.06	0.11	0.09	10.48	5.56	12.21	74.15
0.11	0.15	0.13	0.25	12.21	5.33	14.22	79.48
0.13	0.35	0.15	0.60	14.22	4.89	16.57	84.37
0.15	0.72	0.17	1.31	16.57	4.29	19.31	88.67
0.17	1.30	0.20	2.61	19.31	3.58	22.49	92.25
0.20	2.08	0.23	4.69	22.49	2.83	26.20	95.08
0.23	2.94	0.27	7.63	26.20	2.08	30.53	97.16
0.27	3.52	0.31	11.15	30.53	1.41	35.56	98.57
0.31	3.54	0.36	14.68	35.56	0.87	41.43	99.43
0.36	3.10	0.42	17.79	41.43	0.48	48.27	99.91
0.42	2.51	0.49	20.29	48.27	0.09	56.23	100.00
0.49	1.84	0.58	22.13	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	1.16	0.67	23.29	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	0.70	0.78	23.99	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.67	0.91	24.66	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.70	1.06	25.35	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.82	1.24	26.18	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	1.03	1.44	27.21	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	1.23	1.68	28.44	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.40	1.95	29.85	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.62	2.28	31.47	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	1.84	2.65	33.31	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	2.12	3.09	35.43	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	2.48	3.60	37.91	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	2.92	4.19	40.83	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	3.43	4.88	44.25	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	3.97	5.69	48.22				

DK 36





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

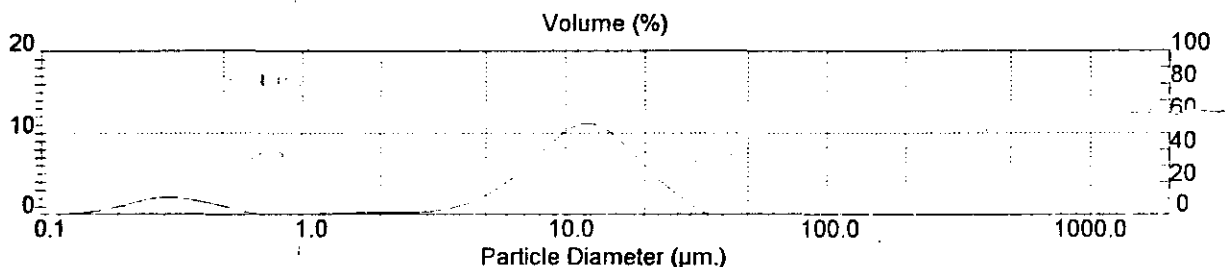
Sample Details		
Sample ID: DK 37	Run Number: 10	Measured: Wed Nov 8 2000 2:08PM
Sample File: KD	Record Number: 83	Analysed: Wed Nov 8 2000 2:08PM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHV Do tai trung tam khoa hoc vat lieu		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 21.0 %
Presentation: 50HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 1.342 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0153 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.8072 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.41 um	D (v, 0.5) = 10.56 um	D (v, 0.9) = 19.96 um
D [4, 3] = 10.92 um	D [3, 2] = 1.86 um	Span = 1.851E+00	Uniformity = 5.116E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	4.26	6.63	25.44
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	6.05	7.72	31.49
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	8.06	9.00	39.55
0.08	0.01	0.09	0.01	9.00	9.91	10.48	49.46
0.09	0.02	0.11	0.03	10.48	11.03	12.21	60.49
0.11	0.07	0.13	0.10	12.21	10.95	14.22	71.44
0.13	0.17	0.15	0.27	14.22	9.63	16.57	81.07
0.15	0.38	0.17	0.65	16.57	7.58	19.31	88.65
0.17	0.73	0.20	1.38	19.31	5.39	22.49	94.04
0.20	1.22	0.23	2.59	22.49	3.47	26.20	97.51
0.23	1.75	0.27	4.34	26.20	1.99	30.53	99.50
0.27	2.10	0.31	6.45	30.53	0.50	35.56	100.00
0.31	2.09	0.36	8.54	35.56	0.00	41.43	100.00
0.36	0.36	0.42	10.31	41.43	0.00	48.27	100.00
0.42	1.31	0.49	11.62	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	0.82	0.58	12.44	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	0.36	0.67	12.80	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	0.07	0.78	12.86	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.07	0.91	12.93	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.09	1.06	13.02	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.14	1.24	13.16	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.22	1.44	13.38	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.28	1.68	13.66	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.30	1.95	13.96	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.30	2.28	14.26	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.30	2.65	14.56	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.38	3.09	14.94	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.59	3.60	15.53	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	1.04	4.19	16.57	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	1.77	4.88	18.34	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	2.84	5.69	21.18				

DK 37





MASTERSIZER

Result: Analysis Report

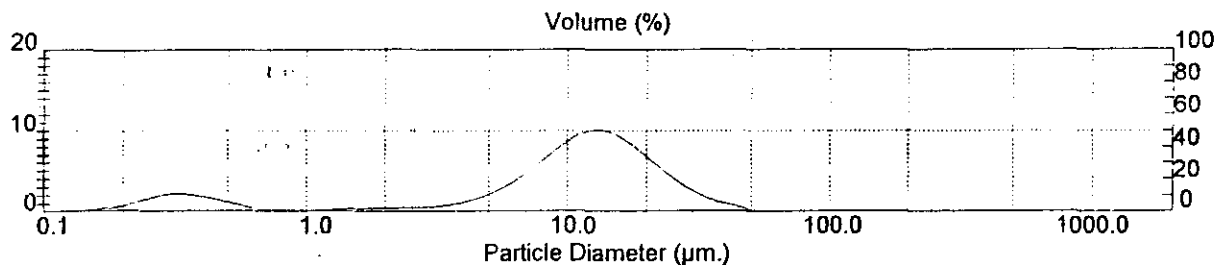
Sample Details		
Sample ID: DK 38	Run Number: 11	Measured: Wed Nov 8 2000 2:16PM
Sample File: KD	Record Number: 84	Analysed: Wed Nov 8 2000 2:17PM
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: PMS Vien KHV L		
Do tai trung tam khoa hoc vat lieu		

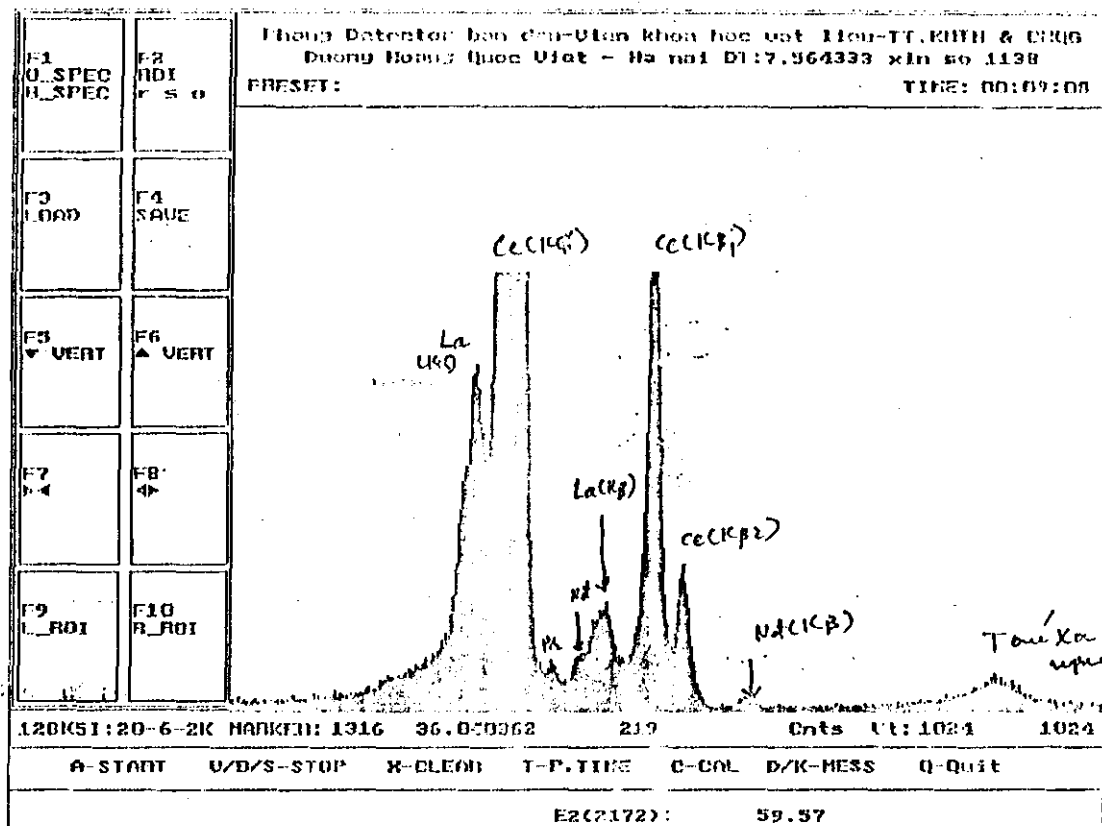
System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 24.3 %
Presentation: 50HD	(Particle R.I. = (1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.927 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0181 %Vol	Density = 4.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.7558 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.44 um	D (v, 0.5) = 11.31 um	D (v, 0.9) = 23.36 um
D [4, 3] = 12.27 um	D [3, 2] = 1.98 um	Span = 2.025E+00	Uniformity = 5.818E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	3.53	6.63	25.35
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	4.94	7.72	30.29
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	6.63	9.00	36.93
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	8.35	10.48	45.27
0.09	0.01	0.11	0.01	10.48	9.65	12.21	54.93
0.11	0.03	0.13	0.04	12.21	10.08	14.22	65.01
0.13	0.09	0.15	0.13	14.22	9.45	16.57	74.46
0.15	0.25	0.17	0.38	16.57	8.04	19.31	82.50
0.17	0.55	0.20	0.93	19.31	6.24	22.49	88.74
0.20	1.02	0.23	1.95	22.49	4.47	26.20	93.21
0.23	1.58	0.27	3.54	26.20	2.98	30.53	96.20
0.27	2.03	0.31	5.56	30.53	1.87	35.56	98.07
0.31	2.12	0.36	7.68	35.56	1.12	41.43	99.19
0.36	1.86	0.42	9.54	41.43	0.64	48.27	99.83
0.42	1.45	0.49	10.99	48.27	0.17	56.23	100.00
0.49	0.96	0.58	11.95	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	0.49	0.67	12.44	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	0.18	0.78	12.62	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.15	0.91	12.77	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.16	1.06	12.94	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.22	1.24	13.16	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.33	1.44	13.49	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.41	1.68	13.90	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	0.46	1.95	14.36	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	0.50	2.28	14.85	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	0.52	2.65	15.37	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	0.58	3.09	15.95	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	0.74	3.60	16.69	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	1.07	4.19	17.76	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	1.63	4.88	19.39	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	2.44	5.69	21.82				

DK 38

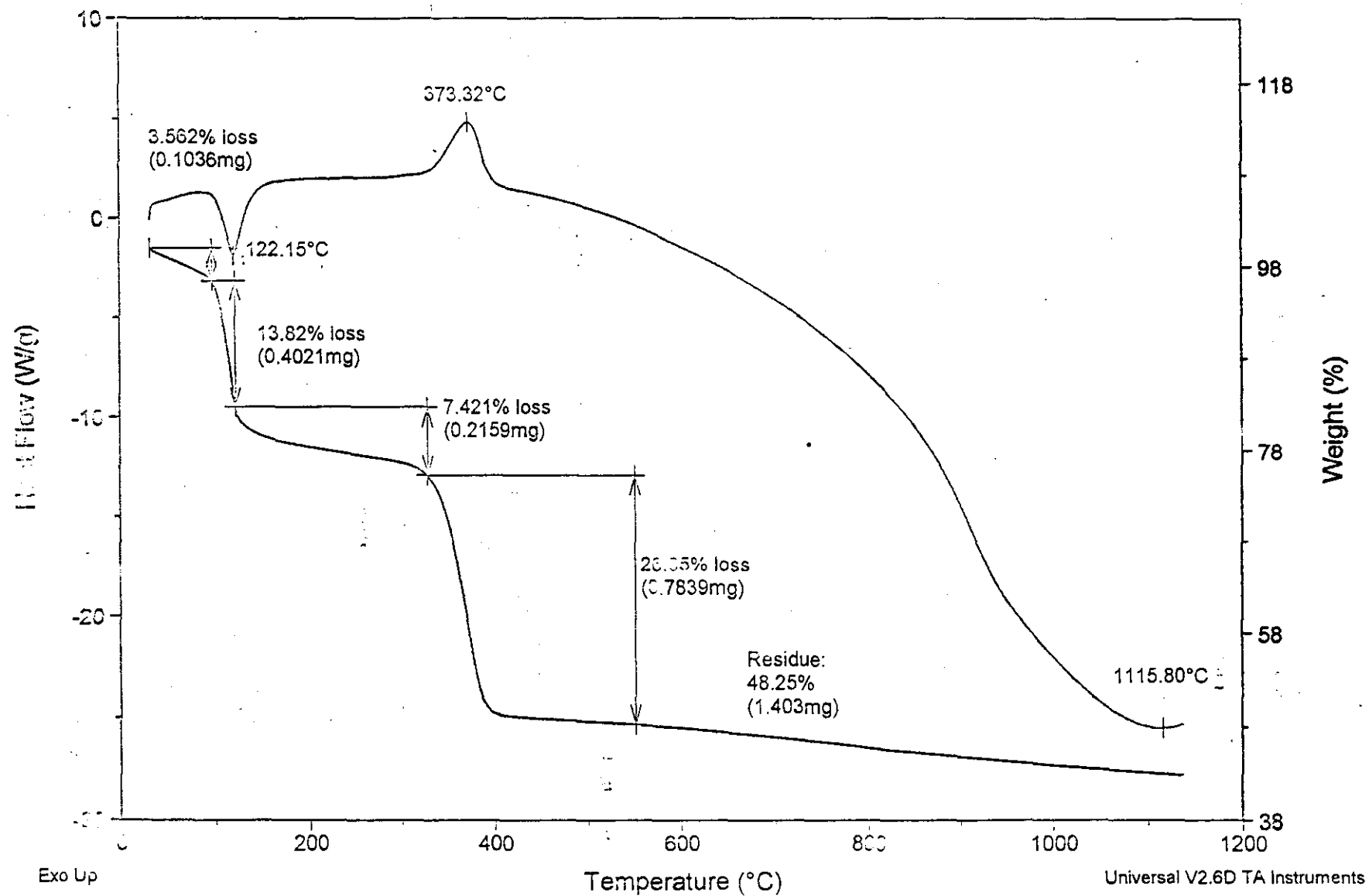




Sample: DK4
Size: 2.9086 mg
Method: Ramp
Comment: PMS Vien KHVL, analysed in Air, 10 C/min

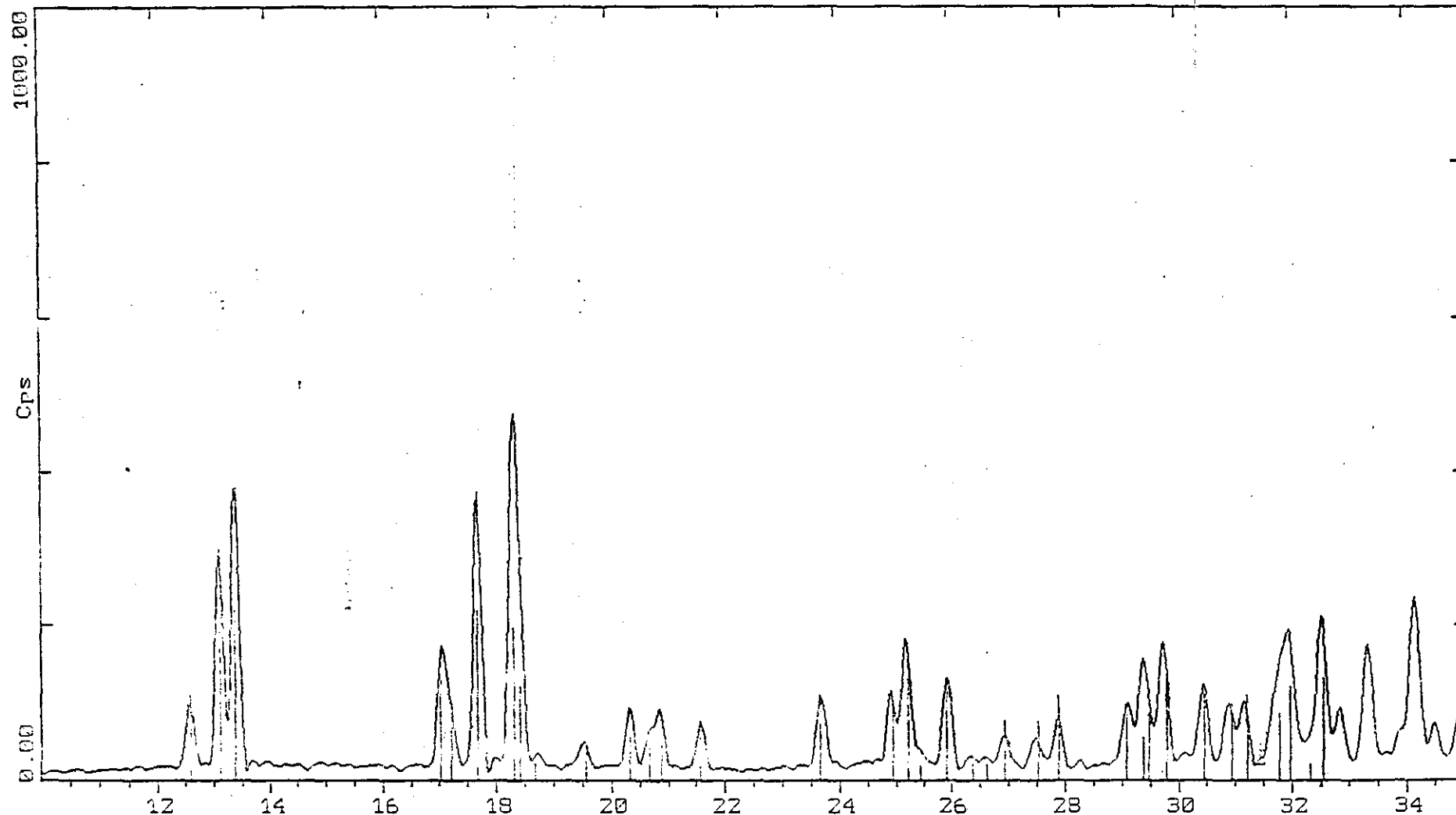
DSC-TGA

File: C:\TA\Data\SDT\Pms.001
Operator: MINH
Run Date: 6-Sep-00 09:35



2-Theta - Scale

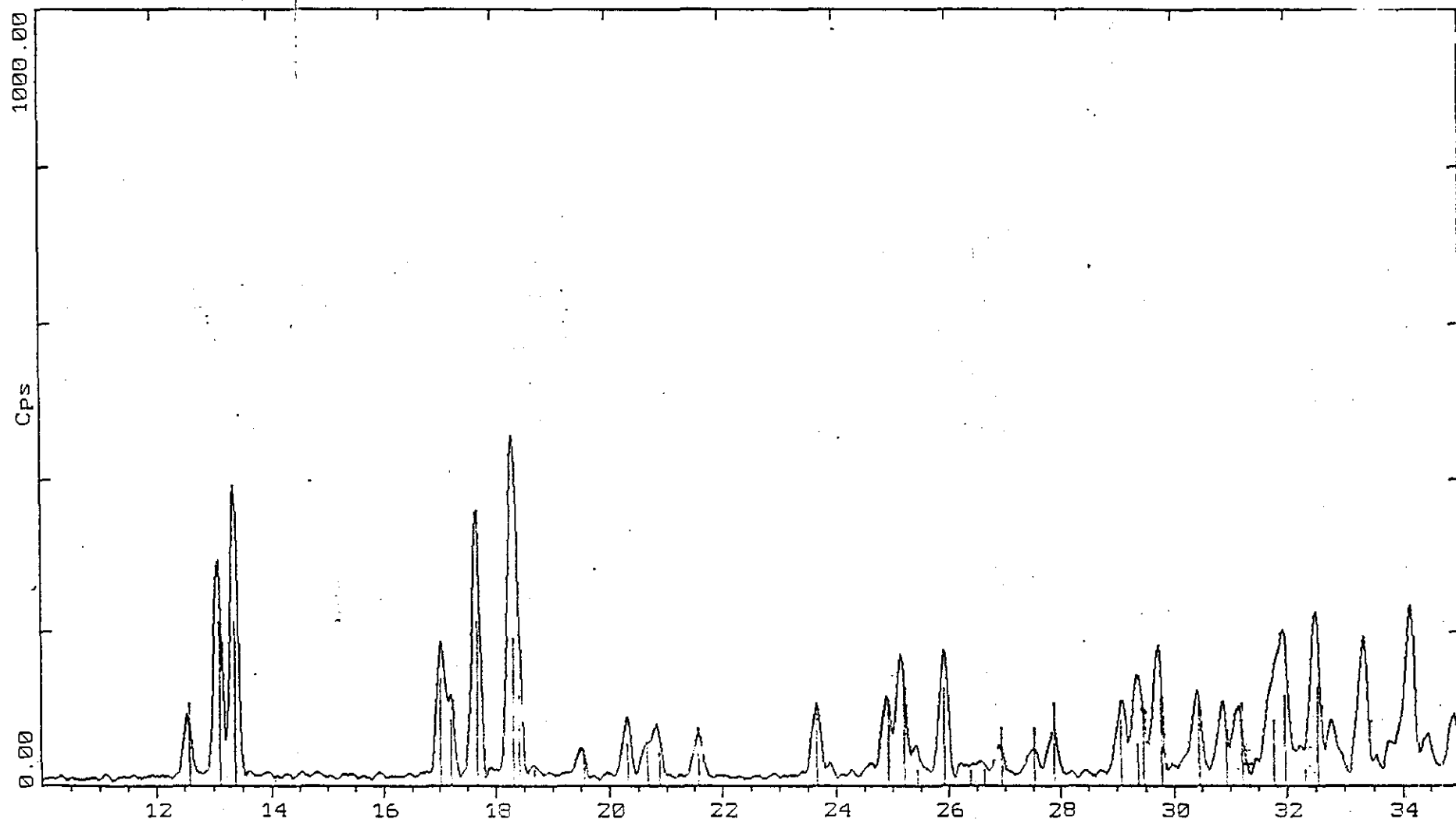
SIEMENS D5000, X-Ray Lab., Hanoi 06-Sep-2000 17:10



C:\USERDATA\VLIEU\DAI\SDK1A.RAW SDK1A UZ0D6 (CT: 0.7s, SS:0.030dg, WL: 1.5406Ao, DX:-.120, TC : Ro
22-0268 1 C6H20Ce2O22 Cerium Oxalate Hydrate (WL: 1.5406Ao)

2-Theta - Scale

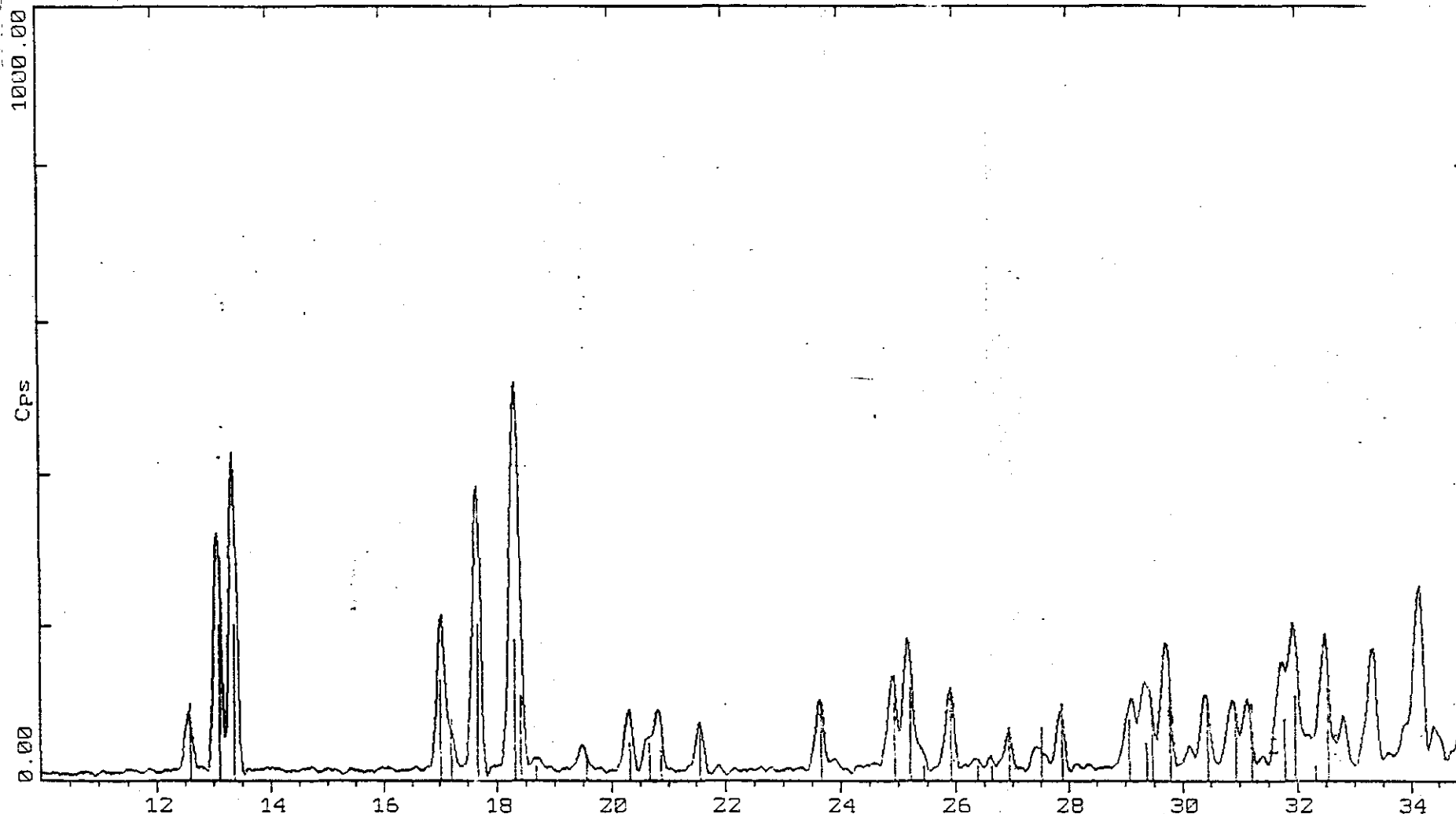
SIEMENS D5000, X-Ray Lab., Hanoi 07-Sep-1 7 28:15



C:\USERDATA\VLIEU\DAI\SDK1B.RAW SDK1B U20D6 (CT: 0.7s, SS:0.030dg, WL: 1.5406Ao, DX:-.120, TC : Ro
20-0268 I C6H20Ce2O22 Cerium Oxalate Hydrate (WL: 1.5406Ao)

Z-Theta - Scale

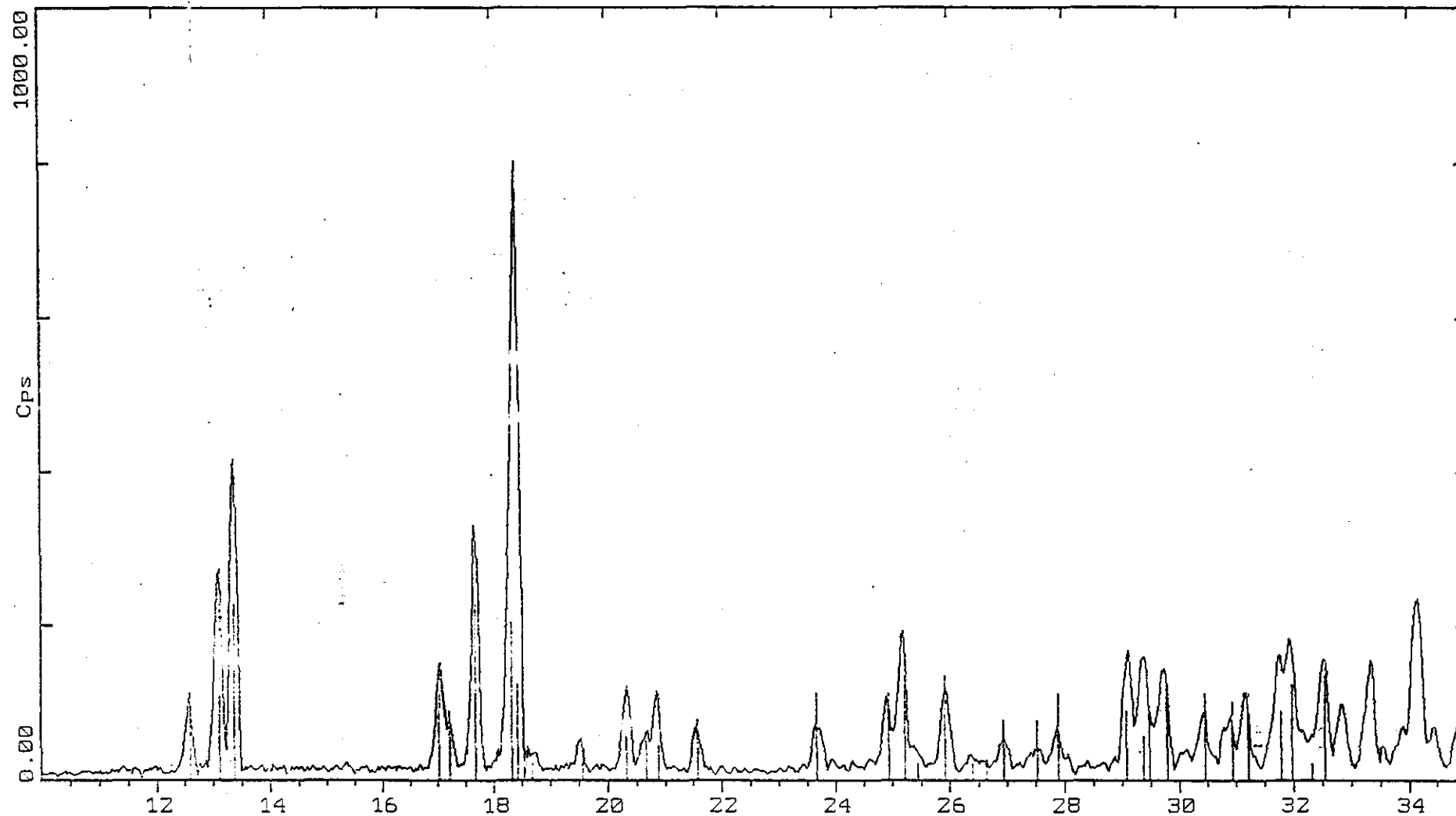
SIEMENS D5000, -Ray Lab., Hanoi 07-Sep



C:\USERDATA\ULIEU\DAI\SDK2.RAW SDK2 V20D6 (CT: 0.6s, SS:0.030dg, WL: 1.5406Ao, DX:-.100, TC : Room
20-0268 I C6H20Ce2O22 Cerium Oxalate Hydrate (WL: 1.5406Ao)

2-Theta - Scale

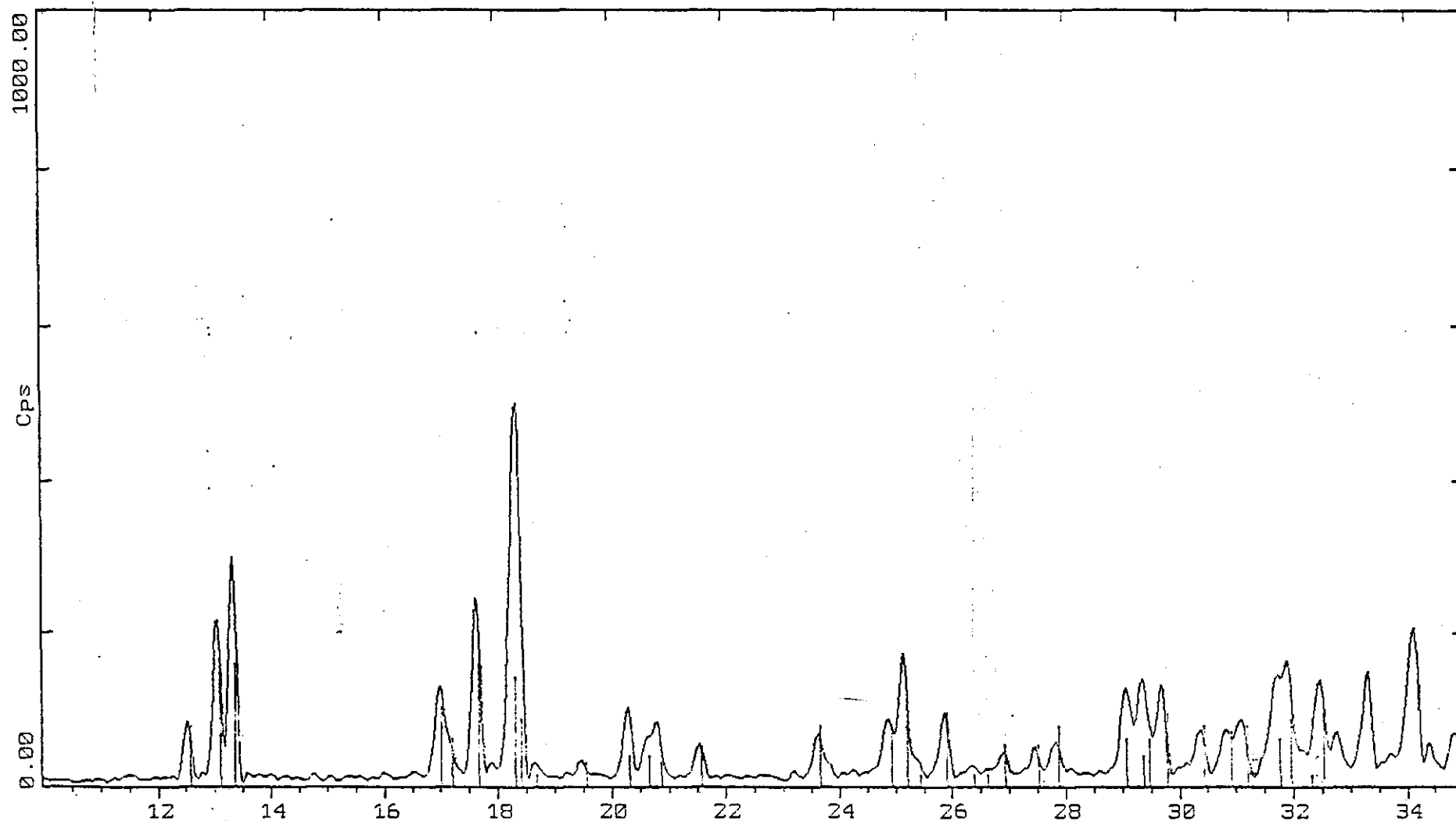
SIMENS D5000, X-Ray Lab., Hanoi 07-Sep-2000 08:21



C:\USERDATA\VLIEU\DAI\DK3.RAW DK3 VZ0D6 (CT: 0.6s, SS:0.030dg, WL: 1.5406Ao, DX:-.040, TC : Room)
20-0268 1 C6H20Ce2O22 Cerium Oxalate Hydrate (WL: 1.5406Ao)

Z-Theta - Scale

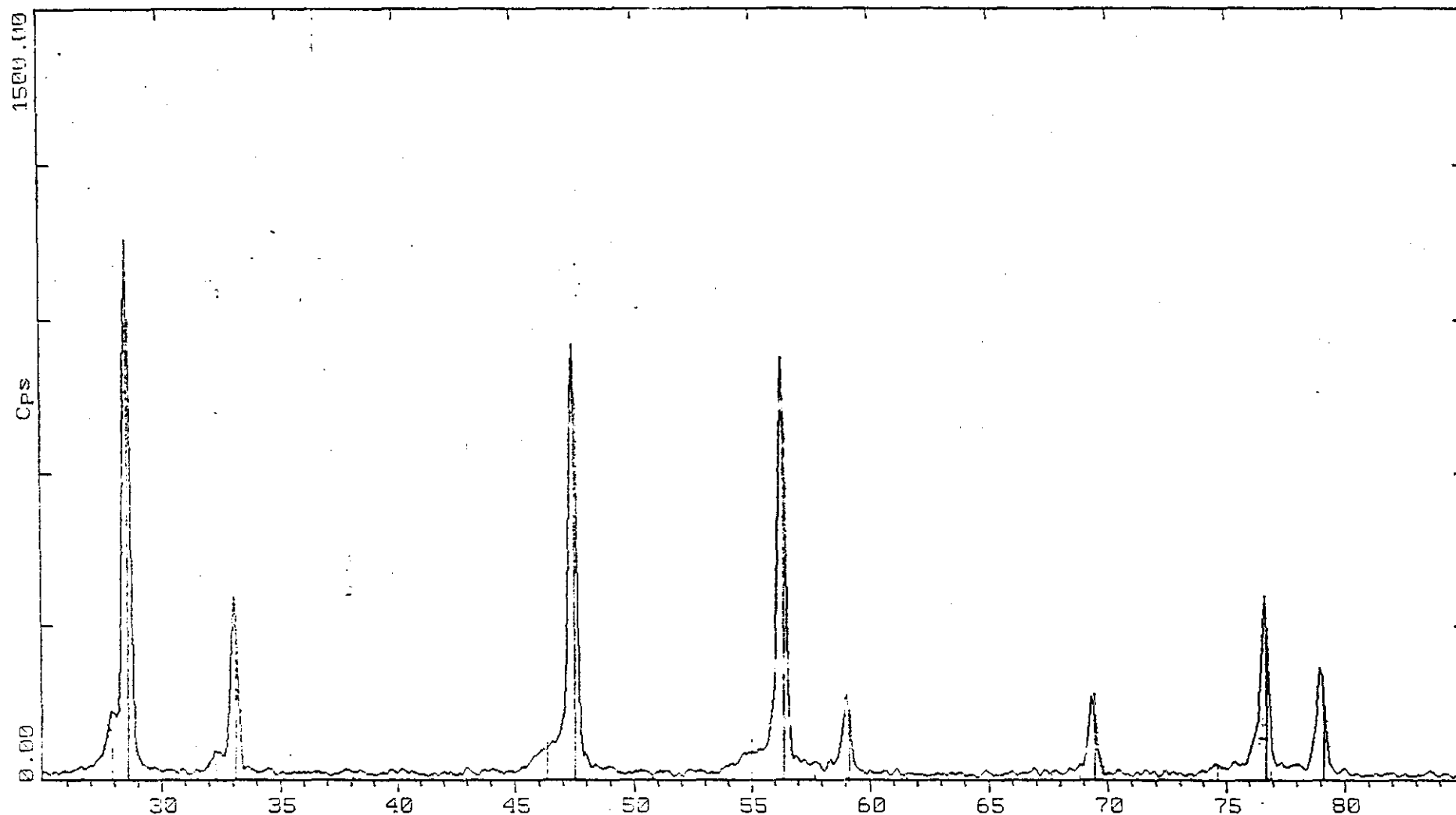
SIEMENS DS000, X-Ray Lab., Hanoi 06-Sep-2000 17:08



C:\USERDATA\ULIEU\DAI\DK4.RAW DK4 U20DD6 (CT: 0.6s, SS:0.030ds, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
20-0268 1 C6H20Ce2O22 Cerium Oxalate Hydrate (WL: 1.5406Ao)

2-Theta - Scale

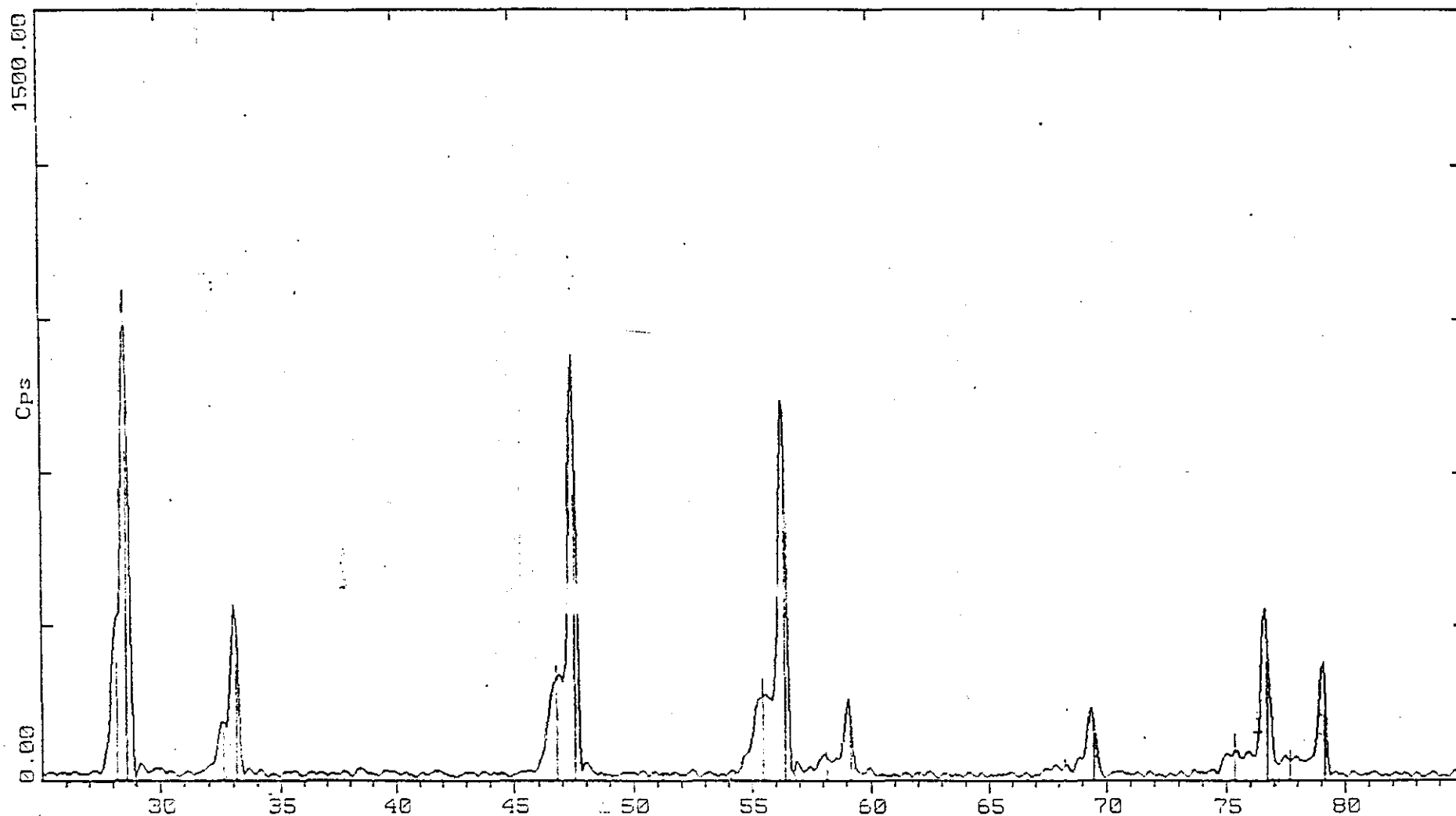
SIEMENS DS000, X-Ray Lab., Hanoi 19-Sep-2000 09:41



C:\USERDATA\ULIEU\DAI\DK189075.RAW Unnamed (CT: 0.5s, SS:0.100dg, WL: 1.5406Ao, DX:-.020, TC : Roo
04-0394 * CeO2 Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)
01-0575 Nd2O3 Neodymium Oxide (WL: 1.5406Ao)

2-Theta - Scale

SIEMENS D5000, X-Ray Lab., Hanoi 19-Sep-2000 09:44



C:\USERDATA\ULIEUNDA\DK1B12.RAW Unnamed (CT: 0.4s, SS:0.100dg, WL: 1.5406Ao, DX:+.065, TC : Room)
34-2394 * CeO2 Cerianite-(Ce), syn (WL: 1.5406Ao)
25-3267 * CeO.5Nd0.5O1.75 Cerium Neodymium Oxide (WL: 1.5406Ao)

KẾT LUẬN

1. Đã xây dựng phương pháp tách làm sạch và thu nhận 30g ôxit Tecbi, 150g ôxit Dyprozi có độ sạch 99% từ đất hiếm nặng Yên Phú bằng phương pháp chiết và sắc ký trao đổi ion.
2. Hoàn thiện quy trình chế tạo vật liệu xúc tác. Đã chế tạo 20 bộ lọc khí thải ô tô, xe máy.
3. ~~Xây dựng~~ công nghệ chế tạo vật liệu xúc tác dùng trong thiết bị lò đốt rác y tế và triển khai sản xuất 4 bộ monolith cho bệnh viện cấp huyện và 2 cho cấp tỉnh.
4. Nghiên cứu hoàn thiện chế tạo bột đánh bóng kỹ thuật và chất lượng cao trên nền ôxit Xeri. Đã chế tạo 50kg bột đánh bóng kỹ thuật và 5kg bột đánh bóng cao cấp.
5. Nghiên cứu hoàn thiện quy trình bảo vệ nhôm bằng sử dụng dung dịch muối clorua Xeri.