

BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

BỘ CÔNG NGHIỆP

TỔNG CÔNG TY HOÁ CHẤT VIỆT NAM

VIỆN HOÁ HỌC CÔNG NGHIỆP

BÁO CÁO KHOA HỌC

ĐỀ TÀI ĐỘC LẬP CẤP NHÀ NƯỚC

**NGHIÊN CỨU XÂY DỰNG QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT
TRICLOISOXIANURIC AXIT (TCCA)**

Mã số: ĐTĐL 2003/01

**CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI
PGS.TS. NGÔ ĐẠI QUANG**

HÀ NỘI, 12/2004

MỞ ĐẦU

Vấn đề khử trùng, diệt khuẩn và làm sạch môi trường là hết sức quan trọng để đảm bảo an toàn cho cuộc sống, nâng cao hiệu quả sản xuất công nghiệp và nông nghiệp. Ở nước ta từ trước đến nay phương pháp thông dụng nhất thường dùng các chất khử trùng là clorin và các dẫn xuất của clo như clo lỏng nước zaven, clorua vôi, cloramin B, cloramin T, ...

Nhưng khi sử dụng các hoá chất này chúng ta phát hiện một số nhược điểm của mỗi loại như sau: Dùng clo lỏng trực tiếp dễ gây nguy hiểm khi vận chuyển và sử dụng; như dung dịch zaven khi chuyên chở bảo quản khó khăn và hàm lượng clo hữu hiệu thấp (5%-15%); clorua vôi khó hoà tan, làm tăng độ cứng của nước rất bất lợi cho môi trường, nhất là nuôi trồng thuỷ hải sản và xử lý nước sạch; cloramin B, cloramin T giá thành rất cao, nên chỉ sử dụng trên diện hẹp trong xử lý dụng cụ y tế, chế biến thực phẩm.

Tuy nhiên do yêu cầu thiết thực của cuộc sống và sản xuất, các sản phẩm trên vẫn được sử dụng thường xuyên và rộng rãi với quy mô lớn, (riêng clorua vôi dùng cho thủy sản và bể bơi lên tới hàng trăm nghìn tấn/năm; cloramin B và T cũng dùng tới hàng ngàn tấn/năm; nước zaven và clo lỏng dùng hàng chục ngàn tấn/năm) trong đó trừ zaven và clo sản xuất trong nước còn lại phải nhập ngoại.

Hiện nay một số nước trên thế giới như Mỹ, Nhật Bản, Trung Quốc đã sử dụng một số hợp chất hữu cơ có chứa clo hoạt tính có nhiều ưu điểm hơn để thay thế các clorin như Tricloisoxianuric axit (TCCA).

TCCA không những khắc phục được các nhược điểm nêu trên mà còn có tính khử trùng diệt khuẩn rất mạnh, an toàn trong sử dụng, vận chuyển đơn giản dễ dàng, không gây hại môi sinh, môi trường. Đồng thời sản xuất TCCA sẽ thiết lập cân bằng clo - xút trong công nghiệp sản xuất xút. Mặt khác nguyên liệu để sản xuất TCCA là ure, clo rất sẵn có ở trong nước.

Xuất phát từ nhu cầu thực tiễn trên và điều kiện của nước ta, Viện Hoá học công nghiệp đã đề xuất đề tài độc lập cấp Nhà nước: “Nghiên cứu xây dựng qui trình công nghệ sản xuất Tricloisoxianuric axit” và đã được Nhà nước phê duyệt cho thực hiện trong 2 năm (2003-2004) với mục tiêu chủ yếu là: xác lập qui trình công nghệ và hệ thống thiết bị sản xuất TCCA bằng phương pháp liên tục từ nguyên liệu trong nước, tiến tới áp dụng công nghệ vào sản xuất đáp ứng nhu cầu thực tế

CÁC NỘI DUNG CHÍNH ĐÃ THỰC HIỆN

TT	Nội dung và công việc cụ thể	Yêu cầu sản phẩm	Thời gian hoàn thành
1	Thu thập tài liệu. Khảo sát thị trường tiêu thụ tricloisoxianuric axit (TCCA) trong nước.	Tổng quan tài liệu Báo cáo số liệu	3/2003
2	Nghiên cứu các yếu tố cần thiết cho quá trình sản xuất axit xianuric (CA).	Báo cáo các dữ liệu	6/2003
3	Nghiên cứu các công nghệ xử lý môi trường.	Báo cáo dữ liệu	6/2003 10/2004
4	Hợp tác học tập, trao đổi các nội dung khoa học công nghệ.	Tìm hiểu, trao đổi công nghệ	7/2003
5	Hoàn thiện quy trình và thiết kế dây chuyền công nghệ sản xuất CA.	Quy trình công nghệ, dây chuyền thiết bị hoàn chỉnh	8/2003
6	Lắp đặt thiết bị sản xuất thử nghiệm 1.000kg CA.	Đạt các thông số kỹ thuật theo thiết kế	11/2003
7	Xác định các thông số kỹ thuật điều chế muối natri xianurat.	Báo cáo dữ liệu	12/2003
8	Nghiên cứu các thông số công nghệ cho sản xuất TCCA.	Đầy đủ để áp dụng sản xuất	4/2004
9	Xây dựng quy trình công nghệ sản xuất TCCA. Thiết kế, chế tạo, lắp đặt dây chuyền thiết bị sản xuất TCCA.	Dây chuyền hoàn thiện, thiết bị theo yêu cầu cụ thể	7/2004
10	Sản xuất thử 1.000kg TCCA.	Đảm bảo hoạt động tốt	10/2004
11	Nghiên cứu công nghệ chế biến sản phẩm dạng bột, viên nén. Xây dựng các phương pháp sử dụng sản phẩm.	Quy trình hoàn thiện, các phương pháp sử dụng	11/2004
12	Báo cáo kết quả thử nghiệm sản phẩm TCCA trong nuôi trồng thủy sản.	Các kết quả thử nghiệm, các đề xuất, hướng dẫn.	11/2004
13	Xây dựng phương án sản xuất 500 tấn TCCA/ năm.	Phương án tiền khả thi	11/2004
14	Báo cáo tổng kết, nghiệm thu đề tài.	Báo cáo dữ liệu, sản phẩm, công nghệ.	12/2004

Phần 1: TỔNG QUAN

A. TỔNG QUAN VỀ TRICLOISOXIANURIC AXIT (TCCA)

I. CÁC TÍNH CHẤT HOÁ LÝ

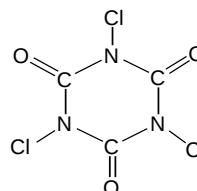
I.1. Đặc điểm cấu tạo[1-3]

Tên hóa học: 1, 3, 5-tricloro-1, 3, 5-triazin-2, 4, 6-(1H, 2H, 3H)-trion

Công thức phân tử: $C_3N_3O_3Cl_3$

Khối lượng phân tử: 232,41

Công thức cấu tạo:



I.2. Tính chất vật lý

TCCA tồn tại ở dạng bột hoặc tinh thể hình kim, có màu trắng, hắc mùi của Clo.

Tỷ trọng $d = 0,96 \text{ g/cm}^3$.

Nhiệt độ nóng chảy từ $246-248^\circ\text{C}$.

Bảo quản trong điều kiện khô, thoáng mát có thể không bị phân huỷ trên một năm.

Hàm lượng clo hữu hiệu trong TCCA $\geq 90\%$, độ ẩm $< 0,5\%$.

TCCA tan nhiều trong các dung môi phân cực lớn như clorua, axit vô cơ đặc.

Độ tan trong nước ở 25°C là $1,2\%$, khi tan trong nước giải phóng ra axit hypocloric (HOCl) có tính diệt trùng mạnh, pH của dung dịch 1% trong nước từ $2,7 - 3,0$.

I.3. Phổ hồng ngoại

Theo các kết quả nghiên cứu về phổ hồng ngoại cho thấy rằng TCCA có các tần số hấp thụ cực đại đặc trưng sau:

$\nu = 1740 \text{ cm}^{-1}$; 1739 cm^{-1} có cường độ mạnh đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết $\text{C}=\text{O}$. $\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$ là tần số đặc trưng cho liên kết $\text{N} - \text{Cl}$.

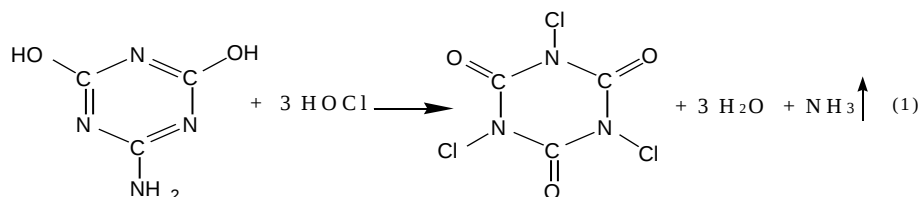
Đồng thời xuất hiện các pic ứng với $\nu = 1335 \text{ cm}^{-1}$; 1360 cm^{-1} và $\nu = 1154 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết $\text{N} - \text{C}$ của vòng thơm.

II. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP [2,4-16,46]

II.1. Tổng hợp từ dẫn xuất của triazin

a. Từ dẫn xuất amelit

Quá trình điều chế TCCA từ amelit với tác nhân HOCl được thực hiện theo phản ứng (1).

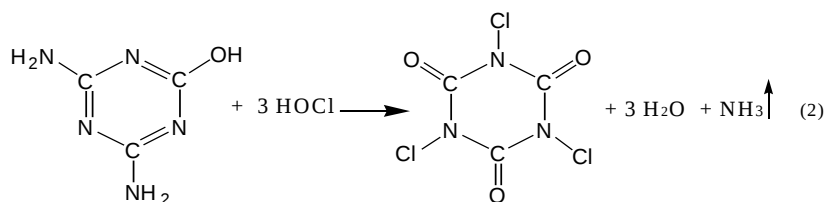


Quá trình được thực hiện ở nhiệt độ từ 8-16°C trong thời gian là 162 phút, tỷ lệ mol của amelit và HOCl là 1: 8,72, pH của dung dịch phản ứng là 4,2.

Hiệu suất đạt 80%, hàm lượng clo hữu hiệu là 91,5%.

b. Từ dẫn xuất amelin

Khi sử dụng amelin làm nguyên liệu để điều chế TCCA quá trình xảy ra theo phản ứng (2).



Nhiệt độ phản ứng (2) được duy trì trong khoảng 8-16°C trong thời gian là 150 phút, tỷ lệ mol giữa amelin và HOCl là 1: 9,37. Hiệu suất thu được đạt 93% và hàm lượng clo hữu hiệu là 90,2%.

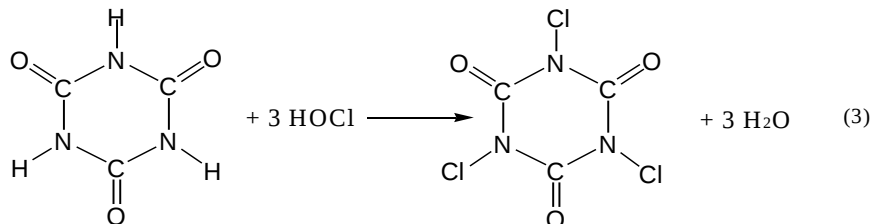
Phương pháp này có ưu điểm hiệu suất cao, hàm lượng clo hữu hiệu trên 90%. Song nguyên liệu đầu không phổ biến vì vậy ít được áp dụng trong sản xuất công nghiệp.

Hiện nay hầu hết các phát minh đã công bố trên thế giới về công nghệ sản xuất TCCA đều đi từ axit xianuric với các tác nhân clo hóa như: clo, axit hipocloric hoặc hỗn hợp của chúng.

II.2. Tổng hợp từ axit xianuric[12]

a. Phương pháp dùng tác nhân HOCl

Theo phương pháp này thì TCCA được tổng hợp trực tiếp từ axit isoxianuric với axit hypocloric (HOCl), quá trình xảy ra theo phản ứng (3).



Dung dịch axit HOCl có nồng độ 35 ÷ 60% và thích hợp nhất là 40 ÷ 50% được cho vào bình phản ứng chứa sẵn axit xianuric. Để đảm bảo cho dung dịch có pH < 2 thì HOCl phải tinh khiết và thường được tổng hợp bằng cách đi từ hỗn hợp khí clo và hơi nước, sau đó được làm giàu trong dung dịch HOCl.

Muốn đạt được sản phẩm mong muốn người ta có thể điều khiển tốc độ của HOCl cho vào, thế oxy hóa - khử và pH của dung dịch phản ứng.

Khi duy trì điện thế ở (- 880) ÷ (- 930) mV thì sản phẩm thu được là TCCA.

Còn khi duy trì điện thế ở (- 830) ÷ (- 870) mV thì sản phẩm thu được là axit dicloisoxianuric (DCCA).

Khi duy trì điện thế trong khoảng (- 870) ÷ (- 880) mV thì sản phẩm thu được là hỗn hợp của DCCA và TCCA.

Về mặt thực nghiệm TCCA được điều chế theo 2 bước như sau:

- Bước 1: Điều chế huyền phù axit DCCA 54%

Dung dịch axit HOCl sử dụng có nồng độ 48% được nạp vào bình phản ứng với tốc độ 1 ml/phút. Bình phản ứng có gắn với cực đo oxy hóa-khử, máy đo pH để theo dõi pH của dung dịch phản ứng. Nhiệt độ phản ứng được duy trì ở 15°C và hiệu điện thế là -835 mv. Sau khi tiến hành phản ứng được 20 phút, sản phẩm được tách ra ở dạng huyền phù chứa 54% axit dicloisoxianuric (DCCA).

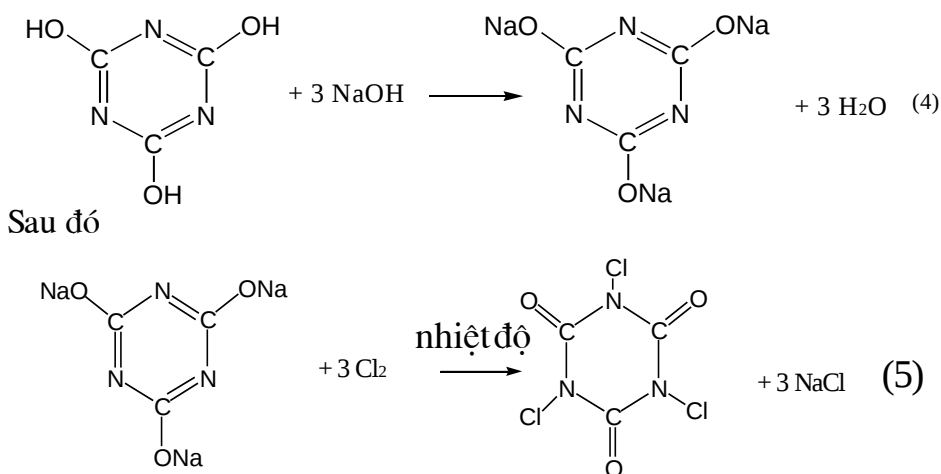
- Bước 2: Điều chế huyền phù TCCA

Huyền phù sau khi tách ra ở bước 1 tiếp tục cho phản ứng với HOCl với nồng độ là 50% với tốc độ nạp là 1 ml/phút. Nhiệt độ ở giai đoạn này vẫn duy trì ở 15°C và hiệu điện thế duy trì ở (- 925) mV.

Phương pháp này cho hiệu suất thấp, thiết bị sản xuất phải có độ chính xác cao, kỹ thuật phức tạp do đó ít được sử dụng.

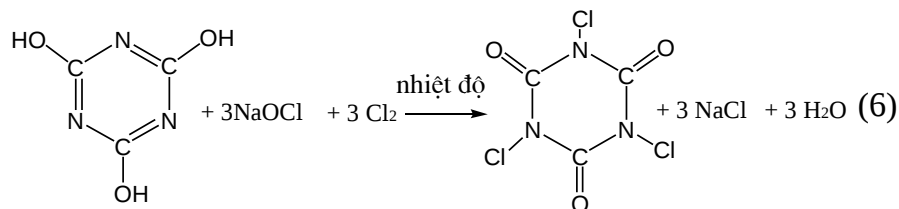
b. Phương pháp dùng tác nhân Cl_2 [5,11,26,35]

Khi clo hóa CA bằng clo, CA cần được hoà tan bằng kiềm tạo ra muối xianurat theo phản ứng (4). Dung dịch muối xianurat khi clo hoá chuyển dần sang dạng xeton do pH giảm dần, đồng thời gắn nguyên tử clo vào nguyên tử nitơ tạo sản phẩm mono, di, triclo (5).



Dung dịch muối được làm lạnh sau đó cho phản ứng với khí clo theo nguyên tắc cùng chiều [11] hoặc sục clo vào bình phản ứng có khuấy [5]. Nhiệt độ của phản ứng được kiểm soát ở $10 \div 15^\circ\text{C}$. Hiệu suất của phương pháp này tương đối cao $76 \div 96,8\%$ và hàm lượng clo hữu hiệu $88 \div 89\%$.

Khi dùng NaOCl thay NaOH người ta cũng thu được TCCA với hiệu suất tương đối cao 90% [26, 35] và quá trình được thực hiện bằng phản ứng (6).



Theo cách này, CA được hòa tan vào trong nước trộn đều với dung dịch NaOCl để được dung dịch muối có $\text{pH} = 8,8 \div 8,95$. Sau đó sục khí clo vào đến $\text{pH} = 3 \div 3,4$ thu được sản phẩm ở dạng rắn. Tỷ lệ mol của axit xianuric và NaOCl có ảnh hưởng lớn đến tốc độ clo hóa của axit xianuric vì vậy cần xác định chính xác.

Khi tỷ lệ mol giữa CA và NaOCl là 1,0 : 1,0 thì sản phẩm tạo thành là DCCA với hàm lượng clo hữu hiệu là 71,6%.

Nếu tỷ lệ mol nhỏ hơn 1,0 : 1,0 thì sản phẩm tạo thành là hỗn hợp của CA và DCCA do đó hàm lượng clo hữu hiệu giảm đi. Còn tỷ lệ mol CA và NaOCl là 1,0 - 1,7 thì sản phẩm tạo thành là DCCA và TCCA.

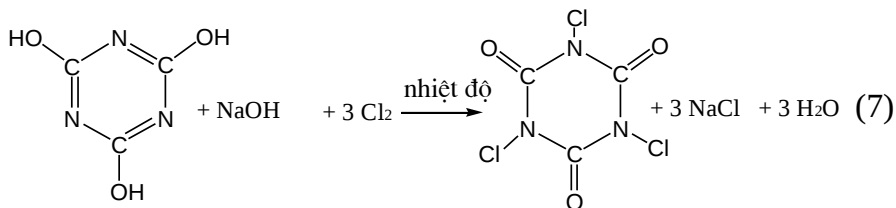
Khi tỷ lệ đó lớn hơn hoặc bằng 1,0 : 1,7 thì sản phẩm là TCCA với hàm lượng clo hữu hiệu là 91,5%.

Hiệu suất chung của phương pháp này đạt 87%.

Trong sản xuất ở mỗi thiết bị phản ứng có gắn máy khuấy, máy đo pH, nhiệt kế và có cửa tràn, huyền phù axit xianuric được bơm trực tiếp vào bình phản ứng với tốc độ 55 ml/phút. Dung dịch NaOCl được cho vào một cách từ từ sao cho pH đạt 10,0 ÷ 10,1. Tỷ lệ mol giữa CA và NaOCl là 1,0:1,7. Sản phẩm ở bình 1 tràn sang bình 2. Bình 2 đã có chứa sẵn dung dịch phản ứng. Clo được sục vào bình phản ứng 2 đến khi pH đạt 3 ÷ 3,4 và thu được sản phẩm ở dạng rắn. Hiệu suất thu được 87% với hàm lượng clo hữu hiệu 90,9%.

c. Phương pháp dùng tác nhân Cl₂ trong dung môi[19]

Theo phương pháp này TCCA được điều chế theo phản ứng (7), quá trình được thực hiện trong dung dịch muối xianurat với clo dư trong dung môi không trộn lẫn. Các dung môi được lựa chọn có thể là: metylenclorit, benzen, tetracloetan, tricloetylen, pentacloetan và etylen diclorit. Muối xianurat được điều chế bằng phản ứng (4) của CA với NaOH hoặc KOH.



Khí clo được sục vào metylenclorit cho đến khi khối lượng dung dịch không đổi. Để không xảy ra phản ứng quang hóa giữa clo và etylen clorit, bình phản ứng được làm lạnh và bão hòa với không khí. Nhiệt độ của dung dịch clorit khoảng 15°C, hòa tan CA vào dung dịch NaOH với tỷ lệ 1,3 ÷ 3,5 và làm lạnh xung quanh bằng nước đá kết hợp với máy khuấy. Dung dịch clo cho vào bình phản ứng có khuấy, nhiệt kế và máy đo pH. Cho dung dịch muối vào từ từ nhằm để nó nổi ở

trên của dung dịch đặc clo/metylen clorit. Máy khuấy quay với tốc độ 600 v/phút để trộn kỹ hai pha. Sau 10 phút khuấy, máy khuấy ngừng và huyền phù nhanh chóng phân chia cho một pha hữu cơ màu vàng sáng và pha nước hơi đục. Nhiệt độ kết thúc phản ứng 6 là 21°C. Pha hữu cơ được gạn ra tiến hành lọc, sấy khô.

Sản phẩm thu được có hiệu suất 92% và clo hữu hiệu là 91,52%. Đồng thời sản phẩm có độ tinh khiết cao mà không cần thiết rửa hoặc tinh chế nhiều lần.

Murakami Tarasaki (Nhật Bản) và các cộng sự [19] điều chế TCCA bằng cách clo hóa liên tục muối kim loại kiềm của axit xianuric trong hệ thống phản ứng lắp nối tiếp hai bình phản ứng sơ cấp và thứ cấp.

Muối kim loại kiềm xianurat được điều chế bằng cách trộn axit xianuric vào NaOH dung dịch với tỷ lệ mol là 1:3, CA có hàm lượng 50 g/l. Hỗn hợp được làm lạnh tới 2°C bằng tác nhân làm lạnh và cung cấp tới bình phản ứng sơ cấp với tốc độ 6 m³/h. Khí clo được sục vào với tốc độ đảm bảo hỗn hợp tác nhân phản ứng duy trì ở 10°C. Muối natri xianurat ở bình sơ cấp đã được clo hóa một phần bởi clo dư từ bình thứ cấp được tiếp tục đưa sang bình thứ cấp để clo hóa. Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng bình thứ cấp là 24÷28 °C. Quy trình hoạt động liên tục như vậy khoảng 2 tháng sau đó ngừng để làm sạch bình phản ứng và sản phẩm dính lên thiết bị. Sản phẩm TCCA khô có độ tinh khiết là 99,3%.

Hiệu suất của phương pháp này đạt 92% dựa trên CA và 89% dựa trên clo.

d. Phương pháp clo hoá muối DCCA [25]

Start John F. tiến hành quá trình clo hóa hỗn hợp muối xyanurat và DCCA.

Quá trình tiến hành clo hóa muối xianurat ở nhiệt độ 10÷30 °C được thực hiện qua 2 giai đoạn. ở giai đoạn clo hóa thứ nhất pH được duy trì từ 5÷9 thích hợp nhất là 6,5÷7,5 tạo ra bunn DCCA trong hỗn hợp phản ứng. Sau đó, dung dịch phản ứng được clo hóa tiếp tục ở giai đoạn 2 trong bình clo hóa lần 2 để tạo ra TCCA ở nhiệt độ 10-30 °C, pH duy trì từ 2,5÷3,5. Hỗn hợp sản phẩm được tách ra bằng phương pháp lọc thông thường hoặc máy ly tâm. Sản phẩm TCCA được sấy khô bằng phương pháp sấy tầng sôi và tuần hoàn khí nóng. Nước thải có thể loại bỏ hoặc hồi lưu tới bình clo hóa lần 1.

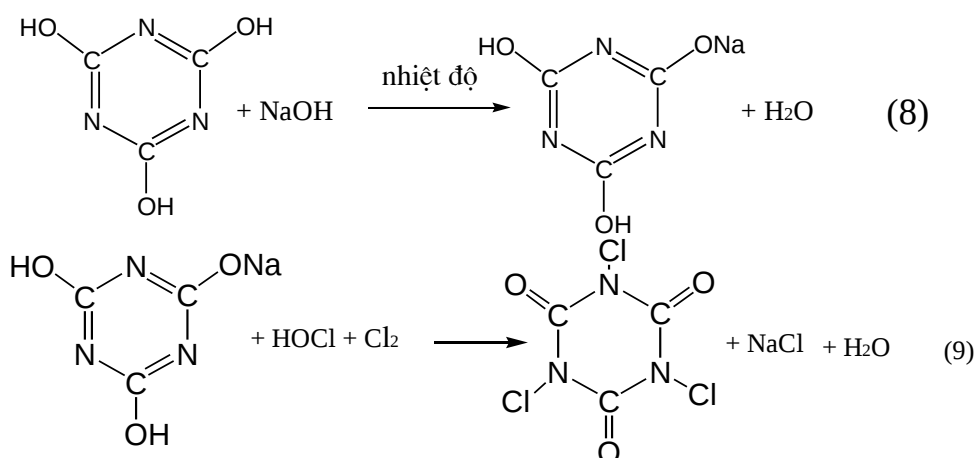
Phương pháp này cho hiệu suất 94,6%, hàm lượng clo hữu hiệu trên 90%. Nhược điểm của phương pháp này là rất khó khăn trong việc điều chỉnh tỷ lệ mol

khi chỉ dựa vào pH dung dịch. Nếu tỷ lệ mol không đảm bảo sẽ gây ra hiện tượng phân hủy vòng triazine khi có mặt của clo và NaOH để tạo ra N_2 , CO_2 , cloamin làm giảm hiệu suất phản ứng tạo thành sản phẩm.

Cũng theo phương pháp này, Raymond N. và các đồng sự tiến hành sản xuất TCCA bằng cách clo hóa muối của diclo axit xianuric trong nước ở nhiệt độ 15-20°C, pH duy trì trong khoảng 2,5÷3,5. Hỗn hợp lỏng chứa muối của dicloisoaxit xianuric và khí clo được cho tiếp xúc ngược chiều nhau trong thiết bị phản ứng. Sản phẩm thu được là hỗn hợp DCCA và TCCA.

e. Phương pháp dùng cả hai tác nhân HOCl và Cl_2 [24]

Theo phương pháp này axit xianuric được hòa tan trong NaOH để thu được muối mononatri xianurat phản ứng (8) rồi cho tác dụng đồng thời với cả HOCl và clo theo sơ đồ phản ứng (9).



Dung dịch muối monoxianurat và axit HOCl được cho vào bình phản ứng sau đó sục khí clo vào. Nhiệt độ phản ứng (9) duy trì ở khoảng 60 °C với áp suất là 15 psig.

Phương pháp này cho hiệu suất không cao đồng thời điều kiện kỹ thuật đòi hỏi khắt khe nên ít được sử dụng trong sản xuất.

Nhận xét: Qua quá trình nghiên cứu một số phương pháp điều chế TCCA, chúng tôi thấy phương pháp điều chế TCCA đi từ CA với tác nhân clo hóa là khí clo có nhiều ưu việt và kinh tế hơn cả. Phương pháp này phù hợp với điều kiện kỹ thuật của nước ta, tận dụng được các nguyên liệu sẵn có trong nước.

III. ỨNG DỤNG CỦA TCCA

III.1. Hoạt tính sinh học của TCCA[39-44]

Khi xử lý nguồn nước có chứa vi khuẩn đại tràng 2380 con/ml, với liều thuốc 1mg/l, sau 1^h vi khuẩn sống sót 3con/ml và thấp hơn. Xử lý nguồn nước đục (500m³/h) dùng thuốc với liều 5 mg/l sau một giờ diệt 99% trở lên. Với 2 loại nguồn nước trên, sử dụng thuốc diệt vi khuẩn đại tràng đạt 98% trở lên đều đạt tiêu chuẩn không được vượt quá 100 con/ml. Dung dịch của TCCA có độ ổn định cao, nếu duy trì lượng dư clo trong nước 1 mg/l thì mỗi ngày chỉ cần thêm TCCA 3 mg/l là đủ. TCCA không gây hại đối với người và súc vật, hơn nữa TCCA trong nước cuối cùng sẽ phân hủy thành NH₃ và CO₂ không có lượng dư thừa, vô hại và không làm thay đổi độ cứng của nước.

III.2. Khử trùng dân dụng

TCCA có tác dụng tiêu diệt các loại vi trùng nói chung và các loại vi trùng gây bệnh nói riêng, khi xử lý vi khuẩn thương hàn B và vi khuẩn tả chảy có mật độ 1.000 con/ml trong nước, chỉ cần cho TCCA với lượng 1÷ 2 mg/l sau 15 phút đạt hiệu quả diệt 100%.

- Đối với nước uống cứ 100 lít nước ăn, uống cho vào 0,4 g bột TCCA sau khi khuấy đều để chờ 1 giờ rồi mới sử dụng.

- Diệt khuẩn cho bể bơi:

Mỗi m³ nước cho vào 3÷5 g TCCA và duy trì clo hữu hiệu trong nước với nồng độ 0,4 ppm trở lên. Với các bể bơi TCCA là loại thuốc lý tưởng nhất, dùng liên tục cũng không bị lắng cặn nên giảm được số lần thay nước mới.

- Xử lý nước bẩn và phân:

Mỗi m³ cho vào 5 g TCCA khuấy đều có thể khử trừ được cả mùi hôi thối rất hiệu quả.

Với toa lét của các khách sạn, bệnh viện, rạp chiếu bóng, nơi công cộng hoặc chậu tắm, thùng đựng, bồn rửa, hoặc cứ 0,3 g thuốc thì cho vào 5lit nước, ngâm từ 10÷20 phút sẽ diệt được vi khuẩn đường sinh dục, đề phòng sự lây nhiễm.

Đối với các xưởng đồ hộp, xưởng bia rượu, xưởng thực phẩm thì cứ 0,3 g thuốc cho vào 1lit nước ngâm 10÷20 phút hoặc kết hợp với máy súc rửa hoặc cứ 0,3 g thuốc cho 0,5lit nước rồi dùng máy phun để phun sương mù

trên bề mặt sẽ diệt được các vi khuẩn gan, đại tràng và các loại vi khuẩn bệnh chuyên nhiễm.

Với máy rửa bát gia đình mỗi lần cho 0,3 g thuốc sẽ diệt được vi trùng gan B và vi trùng lây bệnh đường ruột và tẩy sạch dầu mỡ. Rau quả ăn uống cứ 0,3 g thuốc cho vào 5lit nước ngâm từ 3÷5 phút là diệt sạch Vi khuẩn trên bề mặt.

III.3. Nuôi tôm cá và các loại hải sản

Thuốc này đồng thời có cả tác dụng tiêu độc của Clo hoạt tính lẫn oxy sơ sinh, lại vừa có công hiệu tăng oxy. Ưu điểm lớn nhất của nó là khử trùng triệt để đối với nguồn nước nuôi cá và tôm.

Thuốc này sử dụng đơn giản, liều lượng chuẩn xác, chỉ việc rải đều thuốc trong ao hồ theo quy định liều lượng.

TCCA còn có thể dùng cho cả nước ngọt lẫn nước mặn, thích hợp cho các loại tôm, sò, ốc, hến, diệt được hết thủy các loại sinh vật có hại cho tôm, cá trong ao hồ, hiệu quả phòng và chữa bệnh cao.

Tùy theo yêu cầu cần xử lý mà trong sử dụng người ta dùng liều lượng khác nhau.

Khi sử dụng TCCA để phòng bệnh cứ một m³ nước ao hồ dùng 0,2- 0,4 g, cứ 15 ngày rải đều thuốc một lần, đồng thời cứ 1 kg cá dùng 0,6 g thuốc trộn đều với bột hồ để nguội rồi phết lên cỏ hoặc môi ăn của cá mỗi ngày một lần liên tục trong 3 ngày liền.

Khi dùng chữa bệnh cho cá người ta cho 0,3÷ 0,4 g thuốc vào 1 m³ nước , rồi rải đều cả ao mỗi ngày một lần, liên tục 2 ngày, đồng thời cứ mỗi kg cá dùng 0,6 g thuốc phết lên thức ăn của cá mỗi ngày một lần, làm liên tục 3 ngày liền (coi như một liệu trình). Tùy bệnh nặng hay nhẹ mà tiến hành từ 1÷3 liệu trình.

III.4. Trong Nông nghiệp

TCCA có thể chữa được bệnh đậu ôn, bệnh đốm, bệnh bạch điệp khô, bệnh thối rễ v.v, cho cây lúa nước. Hiệu quả cao, độc hại thấp, không để lại tàn dư, không ô nhiễm môi trường và không ảnh hưởng đến sự nảy mầm của hạt giống.

Khi dùng để xử lý tiêu độc thì cứ 1 kg thuốc cho vào 300÷500 lít nước sau đó ngâm khoảng 1 tấn hạt giống trong vòng 12 giờ.

Còn để phòng bệnh cứ thêm một lượng nước từ 500÷800 lần khối lượng với thuốc rồi phun cho cây, thì sẽ phòng được bệnh đậu ôn, bệnh bạch phấn cho cây lúa, hiệu quả diệt khuẩn và ức chế cao. Mặt khác với các bệnh như bệnh thối mềm, bạch phấn của các loại hoa quả, bệnh thương mai của rau xanh, bệnh thối rữa của cây mạ, các loại bệnh của cây bông đều có hiệu quả ngăn ngừa.

III.5. Trong nuôi tằm

Trong nuôi tằm TCCA có thể dùng để tiêu độc cho phòng nuôi tằm, công cụ nuôi và con tằm. Nó có thể được sử dụng ở nhiều dạng khác nhau như: Bột, hấp hơi hay dạng nước, ở dạng nước thì mỗi kg TCCA cho thêm 200 lít nước (nếu có bệnh mới thì cho thêm 2 kg vôi) để phun, hoặc ngâm. Mỗi kg thuốc nước ở trên có thể phun trên diện tích nền nhà là 2÷5 m².

Với dạng hấp hơi thường sử dụng trong phòng kín để nuôi tằm. Thông thường cứ 5 g thuốc dùng cho mỗi m², đặt trên miếng sắt hơi nóng để thuốc bốc hơi.

Khi sử dụng ở dạng bột thì có thể trộn TCCA với vôi bột theo tỷ lệ 1:200 đến 1: 500 để tiêu độc cho tằm

Với phòng và dụng cụ nuôi tằm cứ 0,3 g thuốc hòa trong 1 lít nước. Sau đó phun sương mù 20 ml/m³ đồng thời đóng kín cửa 30 phút, sẽ diệt được Vi khuẩn trong không gian, giá tằm, tường và nền nhà.

Với lá dâu nuôi tằm trước khi sử dụng cứ 0,3 g TCCA hòa vào 2,5 lít nước ngâm trong 5 phút, sẽ diệt được các vi khuẩn gây bệnh.

III.6. Vi khuẩn thực phẩm

- Khử trùng cho phòng tiếp chủng: TCCA có hiệu quả sử dụng như dùng Pemanganat Kali (KMnO₄). Cứ 0,3 g thuốc cho vào 0,2 lít nước rồi phun sương mù trong phòng tiếp chủng, mỗi lần 10 ml/m³, cứ 15 phút thì phun một lần.

- Với phòng nuôi cấy: Cứ 0,3 g thuốc hòa tan trong 1 lít nước phun ở dạng sương mù với liều 15 ml/m³ và 3 ngày một lần sẽ diệt được tạp khuẩn.

- Đối với giường nấm: Cứ 0,3 g thuốc hòa trong 2 lít nước rồi phun lên bề mặt giường nấm với chu kỳ mỗi ngày 1 lần sẽ diệt được tạp khuẩn về các bệnh nấm.

III.7. Dùng giữ độ tươi cho rau và trái cây

- Với phòng kho cất giữ: Cứ 0,3 g thuốc hòa trong 1 lít nước. Tiến hành phun sương mù vào phòng trước và trong thời gian cất giữ trái cây mỗi ngày một lần với liều lượng là 15 ml/m³ sẽ tiêu diệt được tạp khuẩn trong không khí và chống cho rau quả bị thối.

- Các loại hoa quả như cam, quýt, bưởi trước khi cất giữ, dùng 0,3 g thuốc hòa vào 0,5 lít nước rồi ngâm 1 phút, để khô ráo rồi cất giữ. Làm như vậy mùa hè giữ được trong 20 ngày nhưng mùa thu giữ được tới 45 ngày và đạt hiệu quả 85% trở lên.

III.8. Chống co cho lông cừu

Để chống co cho lông cừu ta có thể dùng dung dịch TCCA 0,4-0,5% để ngâm lông cừu chưa nhuộm thì độ co của lông cừu đạt dưới 5%. Mặt khác không làm ảnh hưởng đến độ mềm mại và độ đàn hồi của lông cừu. Hơn nữa không ảnh hưởng đến màu sắc, khi nhuộm dễ ăn màu hơn, lên màu đều hơn và không làm giảm độ bền.

III.9. Làm sạch tuần hoàn Công nghiệp

Trong nước làm sạch Công nghiệp thì tảo vô vi khuẩn là nguyên nhân gây tắc ống và ăn mòn. Nếu cho một lượng rất ít TCCA vào nước làm sạch trong hệ tuần hoàn sẽ giảm được lượng vi khuẩn hiếu khí và cả vi khuẩn kỵ khí. Ngoài ra còn có tác dụng giải phóng hữu hiệu từ tảo và chất đóng cặn, phá được cặn vừa sẽ lại hiệu quả hơn các loại thuốc khác.

III.10. Tiêu độc cho lông vũ, làm sạch, khử mùi

Thông thường lông vũ được sử dụng nhiều trong quần áo, chăn gối, đệm giường, thường thì rất bẩn và hôi thối, chứa nhiều loại Vi khuẩn khi dùng TCCA sẽ trừ khử được hết. Cứ 1 kg nước cho vào đó 4,0÷4,5 g TCCA. Làm cho độ pH đạt 4,5 rồi hòa TCCA vào khuấy đều để 10 phút rồi dùng. Ngâm lông vũ vào dung dịch đã pha chế từ 5÷10 phút, sau đó vớt ra dùng nước lã rửa sạch rồi phơi khô.

Trên đây là một số ứng dụng cơ bản của TCCA trong các lĩnh vực mà chúng ta thường tiếp xúc. Hiệu quả của các ứng dụng này rất rõ rệt khi sử dụng TCCA cần chú ý một số điểm:

+ Lượng nước chứa trong ao hồ phải được tính chuẩn xác mới đảm bảo được hiệu quả sử dụng.

+ Rải thuốc phải đều khắp.

+ Khi trộn thuốc phải dùng que gỗ, sứ hoặc nhựa dẻo, tránh dùng que sắt, que bằng kim loại nói chung.

+ Thuốc hòa tan nhanh khi thả vào nước có tiếng nổ và sủi bọt, đồng thời nhả khí clo, khi sử dụng đề phòng bị sặc.

+ Thuốc này tránh để chung với các loại axit, kiềm hoặc sử dụng đồng thời, nên cất giữ nơi khô ráo và thoáng mát.

IV. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT TCCA TRONG NƯỚC

Cho tới nay, ở nước ta chưa có nhà máy nào sản xuất TCCA để cung ứng cho thị trường, các doanh nghiệp kinh doanh và sử dụng sản phẩm này thông qua con đường nhập khẩu từ các nước Trung Quốc, Brazil, Pháp, Tây Ban Nha, Đức, Nhật...

Mỗi năm nước ta cần khoảng 1.500 – 2.000 tấn TCCA cho mục đích xử lý môi trường, nuôi trồng thủy sản và phòng dịch, bệnh. Vì đây là một loại hợp chất chứa clo, tác dụng sát trùng mạnh, không để lại dư lượng và các phản ứng phụ nên đã được các nước tiến tiến sử dụng rất nhiều. Ở nước ta ngành nuôi trồng thủy sản hàng năm sử dụng một lượng rất lớn TCCA để xử lý nguồn nước nuôi, bởi vì dùng TCCA hiệu quả cao và ít làm thay đổi các chỉ tiêu khác của nguồn nước như hàm lượng oxy hòa tan, pH, v.v.

Xuất phát từ nhu cầu thực tế của thị trường và chủ trương thay thế các hoá chất đang phải nhập ngoại, từ năm 1998 Viện Hoá học Công nghiệp đã tổ chức nghiên cứu thăm dò công nghệ sản xuất TCCA từ các nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước.

Các năm tiếp theo, được sự quan tâm của Tổng Công ty Hoá chất Việt Nam, Bộ Công nghiệp, Bộ Khoa học và công nghệ đã quan tâm đầu tư cho Viện liên tục nghiên cứu quy trình công nghệ sản xuất TCCA nhằm sớm áp dụng vào trong thực tế.

Năm 1998- 1999 Viện được Tổng công ty giao nhiệm vụ tổ chức nghiên cứu và hoàn thiện công nghệ sản xuất TCCA ở phòng thí nghiệm. Năm 2000-2001 Tổng công ty đã giao cho Viện nghiên cứu và áp dụng công nghệ sản xuất TCCA quy mô pilot 15 tấn sản phẩm năm. Năm 2001-2002, Bộ Công nghiệp giao cho

Viện đề tài nghiên cứu công nghệ sản xuất các dẫn xuất chứa clo hoạt tính dicloisoxianurate, tricloisoxianurate, clodioxit.

Năm 2003, Viện được Bộ Khoa học & Công nghệ giao chủ trì Đề tài độc lập cấp Nhà Nước về nghiên cứu công nghệ sản xuất TCCA. Với thời gian thực hiện đề tài này, Viện đã từng bước hoàn thiện các thông số kỹ thuật công nghệ và từng bước áp dụng kết quả nghiên cứu vào sản xuất thực nghiệm. Kết quả nghiên cứu và áp dụng công nghệ đã tạo cho Viện khẳng định được công nghệ, đã sản xuất được 4.000 kg CA và 2.000 kg TCCA theo công nghệ liên tục là công nghệ tiên tiến trên thế giới hiện nay.

Với lượng sản phẩm thu được, Viện đã kết hợp với Viện Thủy sản 1 – Bộ thủy sản tổ chức các chương trình thí nghiệm từ quy mô nhỏ tới diện rộng ở các tỉnh Hải Phòng, Quảng Ninh, Nam Định. Kết quả thử nghiệm đã thực sự khẳng định các tính năng tác dụng của TCCA trong sử dụng nuôi trồng thủy sản. Chính vì vậy mà TCCA đã thực sự được các cơ quan khoa học của ngành nuôi trồng thủy sản khuyến khích sử dụng.

V. KẾT QUẢ KHẢO SÁT NHU CẦU SỬ DỤNG TCCA Ở VIỆT NAM

Thị trường trong nước đang cần một lượng rất lớn clorin, đặc biệt trong nuôi trồng thủy, hải sản. Bên cạnh đó ngành xử lý nước sạch cũng là một thị trường lớn và rất quan trọng. Hiện nay các nhà máy nước vẫn dùng clo lỏng để xử lý là chính, điều này không an toàn và hiệu quả không cao. Đối với ngành y tế các loại cloramin B, cloramin T giá rất cao nên cần có TCCA để thay thế. Ngành chế biến thủy sản cũng dùng một lượng khá lớn clorin để bảo quản và xử lý vệ sinh công nghiệp. Song điều đáng chú ý là hiện nay với điều kiện địa tự nhiên thuận lợi, tất cả các tỉnh ven biển đang mở rộng đầu tư phát triển ngành nuôi trồng thủy sản nên đòi hỏi các biện pháp kiểm soát dịch bệnh và xử lý môi trường thật tốt mới tránh được thiệt hại, đảm bảo an toàn vệ sinh sản xuất. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát nhu cầu sử dụng cũng như các tính năng tác dụng của TCCA trên ba miền và chủ yếu trong môi trường nuôi trồng thủy sản và xử lý nước sạch. Diện tích nuôi trồng thủy sản của toàn quốc hiện nay khoảng 1 triệu ha trong đó 30% diện tích đã và đang cần sử dụng Clorin để khử trùng (*Theo báo cáo hội nghị Bộ Thủy Sản - Nha Trang 2002*). Kết quả cụ thể được thể hiện trên bảng sau:

TT	Khu vực khảo sát	Mức tiêu thụ thực tế (tấn)		Nhu cầu năm 2005 (tấn)	
		Thủy sản	Nước sạch	Thủy sản	Nước sạch

1	Miền Bắc	300	50	500	100
2	Miền Trung	330	50	550	100
3	Miền Nam	900	100	1500	300

Sản phẩm TCCA trên thế giới đã được các nước phát triển sử dụng nhiều và thay thế cho hầu hết các sản phẩm clorin khác. Ở Việt Nam khi TCCA được dùng thay thế toàn bộ clorin có hàm lượng thấp hiện đang dùng thì yêu cầu một lượng thực tế rất lớn.

Một số doanh nghiệp đã nhập TCCA với số lượng lớn và bán với giá cao cho thủy sản để phòng dịch bệnh và xử lý môi trường cho cá tôm. Giá bán TCCA phổ biến hiện nay từ 100.000-120.000 đồng/kg (sản phẩm của Pháp), từ 45.000-70.000 đồng/kg (sản phẩm của Trung Quốc) với hàm lượng TCCA từ 40-70%.

VI. CHẾ BIẾN VÀ BẢO QUẢN SẢN PHẨM

TCCA thương mại được bào chế thành các sản phẩm riêng phù hợp cho mục đích sử dụng cụ thể. Ở đây chúng tôi chỉ đề cập tới các dạng sản phẩm được chế biến cho ngành nuôi trồng thủy sản và xử lý nước sạch, môi trường.

VI.1. Chế biến TCCA dùng trong ngành nuôi trồng và chế biến thủy hải sản

Ngành thủy sản dùng TCCA đã bào chế cho hai mục đích chính là xử lý môi trường nuôi và làm thuốc phòng trừ dịch bệnh cho cá tôm. Ngoài ra còn dùng để làm thuốc bảo vệ thực phẩm thủy sản khi chưa chế biến được.

Dạng bào chế chủ yếu là dạng bột, viên nén, túi lọc, trong đó mỗi loại được bào chế theo các công thức khác nhau thích hợp cho mục đích sử dụng.

a. Bào chế TCCA cho xử lý môi trường

TCCA được phối trộn chủ yếu với một số chế phẩm khác như clorua vôi, clorua canxi, cao lanh, sét, v.v, theo các tỷ lệ khác nhau từng mục tiêu cụ thể. Ví dụ như sản phẩm TCCA dùng để xử lý, tẩy trùng ao nuôi tôm, cá có tỷ lệ các thành phần như sau: TCCA: sét: clorua vôi = 5:2:3 chủ yếu là dạng bột. Đối với sản phẩm dùng để xử lý môi trường cụ thể như xử lý dịch bệnh, nước hồ nuôi trước khi thả ra ngoài có thành phần và tỷ lệ như sau: TCCA: clorua vôi: CaCl_2 = 6:3:1. Chế phẩm dùng để phòng trừ dịch bệnh cho cá tôm có thành phần và tỷ lệ như sau: TCCA: Na_2CO_3 : DCCA = 6:0.2:3.8 ở hai dạng bột và túi lọc.

b. Bào chế TCCA cho xử lý sản phẩm nuôi trồng thủy sản

TCCA dạng bột 100%, viên nén 100%TCCA, 70%TCCA, 60%TCCA được dùng để diệt và ngăn cản sự phát triển vi sinh vật trong bảo quản thực phẩm.

VI.2. Bào chế TCCA trong xử lý nước sinh hoạt, môi trường sống

TCCA bào chế thành hai dạng chính là viên nén và bột.

a. Dạng viên nén

Thành phần chính bao gồm TCCA, CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2CO_3 được phối trộn theo tỷ lệ khác nhau cho các dạng viên nén có hàm lượng clo hữu hiệu từ 70-90%. Viên nén có các dạng khối lượng khác nhau loại 0.5g, 1g, 2g, 5g, 10g, 20g khi sử dụng chỉ cần định lượng được thể tích nước là có thể dùng loại viên nào thích hợp. Dạng sản phẩm này rất tiện lợi cho sử dụng chỉ cần thả viên thuốc vào nước chờ sau 20-30 phút là có thể sử dụng làm nước sinh hoạt.

b. Dạng bột

Chủ yếu là TCCA100%, hoặc 70%TCCA 30%DCCA, dạng này chủ yếu dùng khi xử lý lớn như xử lý dịch bệnh, nước công nghiệp, tẩy rửa xưởng chế biến thực phẩm, v.v. Dạng này khi dùng có thể rắc đều trên diện tích sử dụng hoặc hoà tan rồi phun đều trên diện tích cần xử lý.

VI.3 Bảo quản sản phẩm

Với đặc điểm là không bền khi hút ẩm nên TCCA và các sản phẩm bào chế phải được bảo quản cẩn thận đặc biệt là các thông số độ ẩm, ánh sáng, môi trường axit, kiềm đều phải tránh xa, không để tiếp xúc lâu.

Các sản phẩm trên được đóng gói bằng túi nilon, PP, chai, hộp nhựa PVC và được hàn kín nhằm hạn chế tốt nhất các khả năng tác động của môi trường và an toàn khi vận chuyển.

Tóm lại: TCCA là một hợp chất hữu cơ chứa hàm lượng clo hoạt tính rất cao $\geq 90\%$, vì vậy nó có tính oxihoas cao, sát trùng mạnh nên được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp, nông nghiệp, nuôi trồng thủy sản, chế biến thực phẩm, v.v.

B. TỔNG QUAN VỀ AXIT XIANURIC (CA)

I. ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT

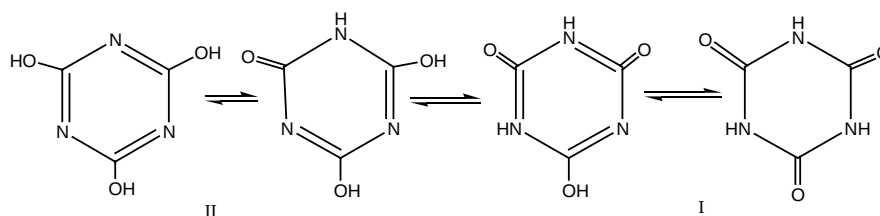
I.1. Đặc điểm cấu tạo[1,2]

Axit xianuric còn có tên hóa học là 1, 3, 5-triazin-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-trion.

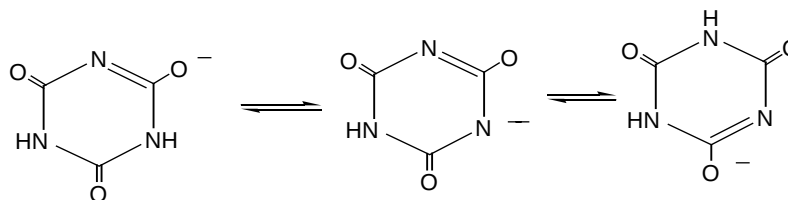
Công thức phân tử $C_3H_3N_3O_3$

Khối lượng phân tử là 129,18.

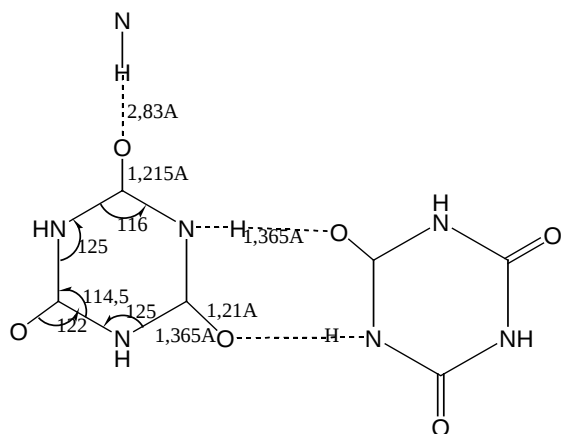
Công thức cấu tạo: axit xianuric tồn tại ở 2 dạng hổ biến là xeton (I) và enol (II) [1,2]. Sự chuyển hóa giữa chúng được minh họa theo sơ đồ sau:



Trong môi trường axit, axit xianuric chủ yếu tồn tại ở dạng xeton (I) có khả năng hấp thụ tia tử ngoại rất kém. Trong môi trường trung tính nó bị enol hóa khoảng 5,6% và trong môi trường bazơ mạnh nó bị enol hóa gần như hoàn toàn. Khả năng hấp thụ tia tử ngoại tương đối mạnh của axit xianuric trong các dung dịch bazơ yếu hoặc trung tính là do sự cộng hưởng giữa các dạng cấu trúc sau:



Các kết quả nghiên cứu quang phổ tử ngoại cho thấy rằng, cấu trúc trixeton chỉ tồn tại trong các dung dịch axit $pH < 6$. Cấu trúc dixeton chiếm ưu thế hơn, trong dung dịch có pH từ 7-10,5 và monoxeton ở $pH > 11$. Phân tử axit xianuric ở cả 2 dạng khan và hydrat hóa. Trong tinh thể có tồn tại 2 liên kết hydro nối giữa nguyên tử oxi và nguyên tử nitơ, chúng gắn các tinh thể với nhau trong cùng một mặt phẳng. Các liên kết này tạo thành các góc khoảng 120° với cả liên kết N-C và liên kết O-C. Tuy nhiên mỗi liên kết H thứ 3 nối các phân tử dọc theo mặt phẳng tạo một góc 180° đối với liên kết C-O và 120° đối với liên kết C- N.

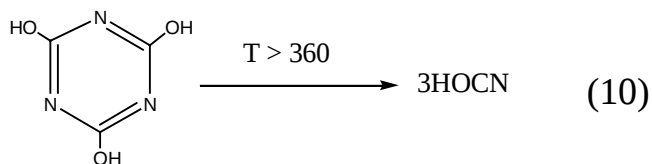


Sáu liên kết trong vòng triazin có mật độ điện tử tương đương nhau và vòng được ổn định bởi năng lượng cộng hưởng khoảng 88,7 kcal/mol.

I.2. Tính chất vật lý[3]

a. Đặc điểm chung

Axit xianuric là những tinh thể đơn tà không màu, không mùi và có vị hơi gắt, không độc. Trong không khí khô các tinh thể phân rã thành bột. ở nhiệt độ trên 360°C các tinh thể axit xianuric khan dạng bát diện không bị nóng chảy mà phân hủy thành axit xianic theo phản ứng (10).



b. Độ tan

Axit xianuric chỉ tan ít trong nước với hàm lượng 0,125% ở nhiệt độ phòng và 4% trong nước sôi. Tan ít trong ancol, axeton, tan nhiều trong piridin, axit HCl đặc. Axit xianuric làm đổi màu quỳ xanh thành đỏ nhạt và ta có thể chuẩn độ được như một axit đơn chức với NaOH 0,1N và chỉ thị phenolphthalein. Trong một lượng dư bazơ vô cơ, axit xianuric tạo thành muối tại vị trí nhóm hydroxyl.

c. Tỷ trọng

Axit xianuric có tỷ trọng lớn nhất ở 19°C, tỷ trọng trung bình của axit xianuric ở thể rắn bằng tỷ trọng nhỏ nhất của nó ở 48°C.

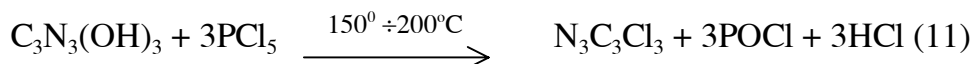
Trong khoảng cách 29⁰C (19 ÷ 48⁰C) có sự thay đổi tỉ trọng lớn hơn 31% (d₁₉ = 2,500, d₄₈ = 1,725, d = 1,729). Axit xianuric có hằng số phân ly pKa=4,754 ở nhiệt độ 25⁰C và có khả năng dẫn điện tốt. Trong dung dịch quá bão hòa độ dẫn điện riêng của nó có giá trị trung bình là 32,4x10⁶ mhos.

I.3. Tính chất hoá học[23]

Axit xianuric thể hiện một số tính chất hóa học tiêu biểu sau:

a. Phản ứng với các hợp chất halozen hoạt động [23]

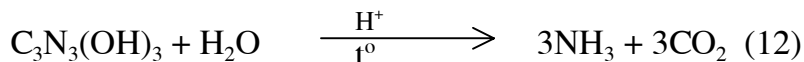
Axit xianuric phản ứng với PCl₅ tạo thành xianuric trichlorua có hiệu suất cao ở nhiệt độ từ 150÷200 ⁰C theo phản ứng(11).



Tuy nhiên nó không phản ứng với thionylchlorua (SO₂Cl), axit closunfonic, amoni kẽm clorua.

b. Phản ứng thủy phân [23]

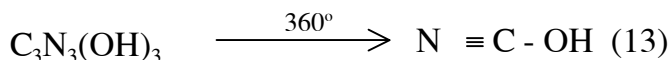
Khi đun nóng với các axit vô cơ, axit xianuric bị thủy phân thành cacbondioxit và amoniac theo phản ứng (12).



Nhưng trong kiềm nóng axit xianuric lại rất bền và khi phản ứng thì tạo thành các muối bền.

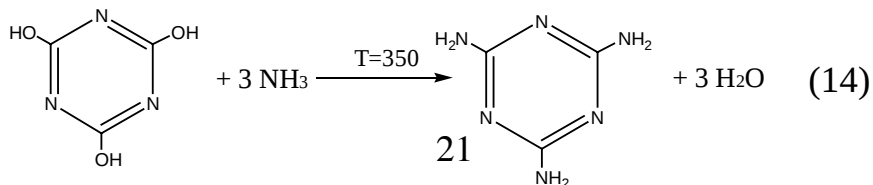
c. Phản ứng nhiệt phân

Khi đun nóng nóng trong ống nghiệm kín đến 500⁰c axit xianuric có thể không bị phân hủy. Nhưng khi ở điều kiện thường, trên 360⁰C nó đã bị phân hủy tạo thành axit xianic theo phản ứng (13).



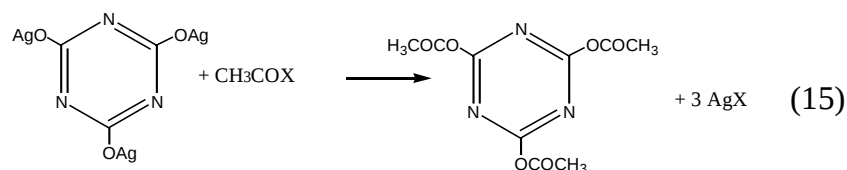
d. Phản ứng với amoniac (NH₃)

Khi cho axit xianuric tiếp xúc với amoniac ở điều kiện nhiệt độ và áp suất cao thì sản phẩm thu được là melamin và nước, quá trình minh họa bằng phản ứng (14).



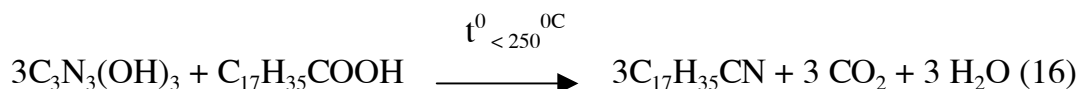
e. Phản ứng axetyl hóa

Axit xianuric rất khó bị axyl hóa, tuy nhiên muối bạc của nó có thể bị axyl hóa khi phản ứng với benzoylclorua hoặc axetylclorua theo phản ứng (15).



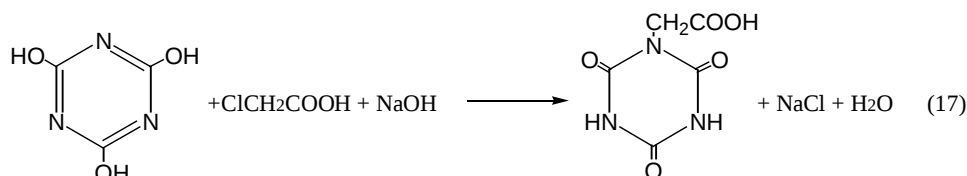
f. Phản ứng với các axit béo

Axit xianuric khi đun nóng với axit béo có phân tử lượng cao như axit oleic, lauric, stearic, palmitic,..., ở 250°C, trong khoảng 3 giờ thì thu được các alphaticnitrin tinh khiết tương ứng. Các axit có số nguyên tử cacbon từ 8-12 khi được đun nóng với axit xianuric ở nhiệt độ dưới 250°C thì sản phẩm thu được kém tinh khiết và hiệu suất thấp hơn, quá trình xảy ra theo phản ứng (16).



g. Phản ứng với các axit α -halozen

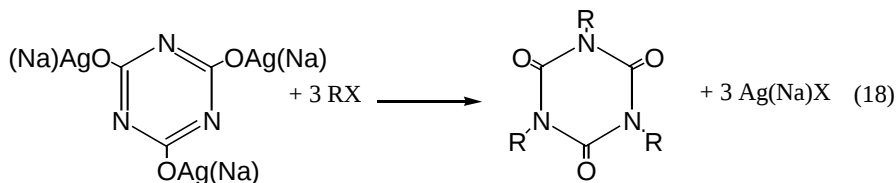
Khi đun hồi lưu axit xianuric trong dung dịch kiềm với axit α -cloaxetic tạo thành axit cacboxymetylisocyanuric hoặc axit 2,4,6-trioxohexahydro 5-triazinylaxetic. Sản phẩm này được xem như sản phẩm thế tiêu biểu của axit isoxianuric. Phản ứng xảy ra theo phản ứng (17).



h. Phản ứng este hóa

Axit xianuric không thể este hóa trực tiếp được mà phải thông qua muối kiềm của nó mà khi sử dụng bạc xianurat hoặc natri-xianurat phản ứng (18) là đặc

chúng của phản ứng este hoá của CA với alkylhalozenua như alkyl clorua hoặc benzyhalozenua thì sản phẩm thu được là các este của axit isoxianuric.



I.4. Phổ hồng ngoại[18]

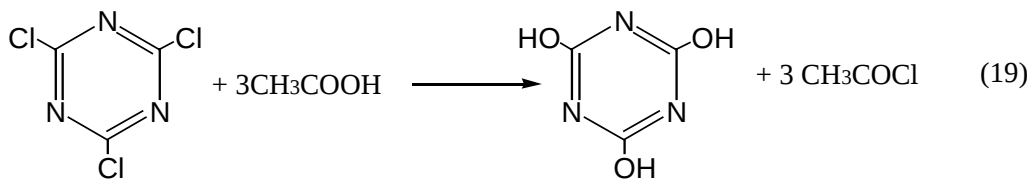
Trong phổ hồng ngoại người ta thấy axit xianuric có các tần số $\nu=1470\text{ cm}^{-1}$, 1060 cm^{-1} và 1050 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết N-H còn $\nu=3024\text{ cm}^{-1}$ và $2780,2\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm OH. Đặc biệt $\nu=1739\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm cacbonyl C=O mà pic đặc trưng này không thấy xuất hiện ở hệ thơm benzen hoặc piridin. Điều này đã khẳng định rằng axit xianuric tồn tại ở dạng xeton.

II. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP [2-35,45]

Axit xianuric là nguyên liệu để điều chế axit tricloisoxianuric. Trong tự nhiên axit xianuric được tìm thấy trên bề mặt lớp đất chua, có thể tách ra bằng cách chiết với dung dịch kiềm loãng. Tuy nhiên sự nghiên cứu về sự có mặt của nó trong các loại đất khác nhau không được chú trọng. Vì vậy việc tách lấy nó từ nguồn gốc tự nhiên bị hạn chế. Axit xianuric có thể được tổng hợp theo nhiều phương pháp khác nhau, từ những nguyên liệu khác nhau.

II.1. Thủy phân halozen xianuric [8]

Axit xianuric có thể dễ dàng nhận được từ halozen xianuric bằng phản ứng (19). Xianuric clorua bên trong nước ít nhất là 12 giờ. Nhưng khi nhiệt độ tăng thì quá trình thủy phân dễ dàng xảy ra ở 36°C và sự thủy phân đạt 65% trong 1^h . Khi đun hồi lưu xianuric clorua với một lượng dư lớn axit axetic băng trong khoảng 1 giờ. Hiệu suất phản ứng đạt tới 95%.

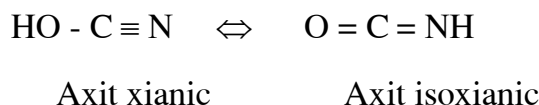


Xianuric bromua là một nguồn có thể sử dụng để điều chế axit xianuric bằng sự thủy phân. Khi đun nóng xianuric bromua trong nước ở 100 °C ta thu được axit xianuric tinh khiết với hiệu suất cao. Phương pháp tốt hơn là thực hiện quá trình thủy phân trong thùng kín với nước ở 120 °C.

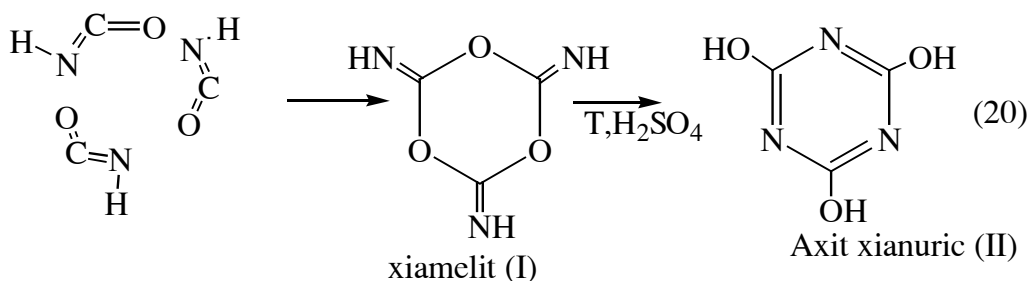
Đây là một phương pháp dễ thực hiện, sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao nhưng các halozenua xianuric rất đắt nên phương pháp này chỉ được sử dụng trong phòng thí nghiệm.

II.2. Trime hóa axit xianic

Axit xianic là chất lỏng có nhiệt độ sôi ở 23,5 °C, rất kém bền, dễ dàng trùng hợp kèm theo sự toả nhiệt mạnh. Đôi khi ở nhiệt độ phòng có thể gây nổ. Giữa axit xianic và isoxianic tồn tại một cân bằng động như sau:



Trime hóa axit xianic ta thu được axit xianuric (II), trong khi đó axit isoxianic tri me hóa cho xiamelit (I), toàn bộ quá trình được minh họa bằng phản ứng (20).



Tuy nhiên xiamelit có thể được đồng phân hóa thành axit xianuric bằng cách đun nóng nó với axit sunfuric.

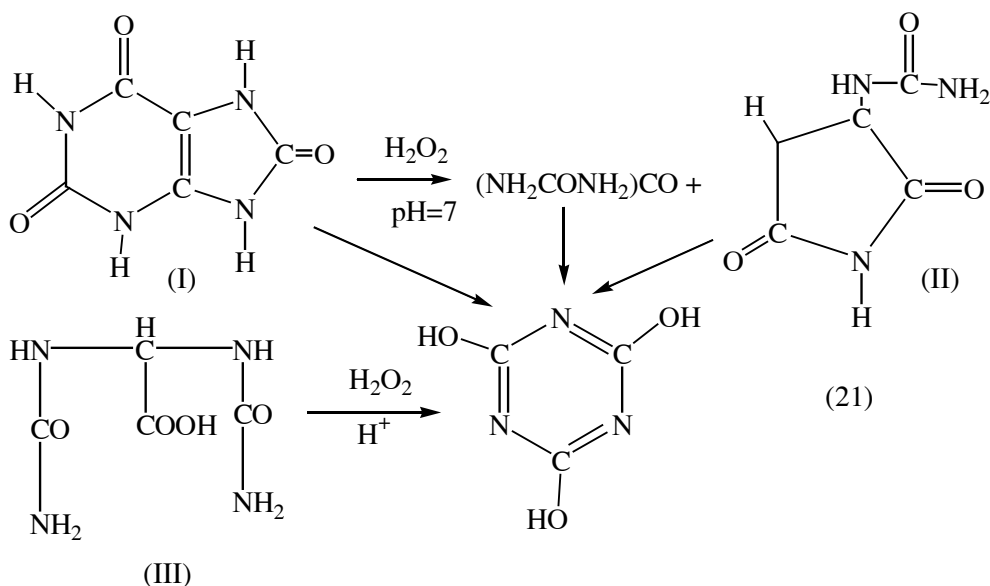
Tốc độ phản ứng trime hóa phụ thuộc vào bản chất của thiết bị phản ứng và diện tích bề mặt. Nếu cốc dùng trong phản ứng được phủ một lớp melamit thì tốc độ phản ứng tăng gấp 3 lần so với phản ứng xảy ra trong bình thủy tinh bình thường.

Axit xianic thường được bảo quản dưới dạng muối xianat kali. Muối này khi đem xử lý với axit clo hydro giải phóng ra axit xianic và ngay lập tức axit này bị trime hóa thành axit xianuric. Khi xử lý xianat kali với axit axetic hoặc các axit

yếu khác thì ta thu được monoxianurat kết tủa. Phương pháp này dễ thực hiện và cho hiệu suất sản phẩm cao song kalixianat rất đắt và khó kiếm.

II.3. Từ axit uric

Sơ đồ phản ứng (21) biểu diễn cho quá trình oxy hóa axit uric (I) với KMnO_4 hoặc H_2O_2 trong môi trường kiềm mạnh tạo ra axit xianuric với hiệu suất 50% [23]. Nếu tiến hành trong dung dịch kiềm yếu hoặc peoxit trong môi trường trung tính ta thu được cả triuret và allantoin (II). Cả hai hợp chất trung gian được biến đổi thành axit xianuric khi xử lý tiếp với H_2O_2 trong môi trường kiềm. Và lại khi chất oxy hóa là H_2O_2 trong môi trường kiềm yếu hơn thì tách được axit allantoinic trung gian (III). Hợp chất trung gian này (III) có thể được biến đổi thành axit xianuric khi xử lý với nước brom hoặc H_2O_2 trong môi trường axit.



Phương pháp này cho sản phẩm có độ tinh khiết và hiệu suất không cao vì quá trình xảy ra nhiều giai đoạn, tạo ra các hợp chất trung gian nên quá trình xử lý sản phẩm phức tạp và tốn kém.

II.4. Từ Ure và dẫn xuất của Ure

Trên thực tế phương pháp điều chế axit xianuric từ Ure được sử dụng rộng rãi và chiếm ưu thế hơn, cả trong phòng thí nghiệm cũng như trong công nghiệp. Ure là nguyên liệu dễ kiếm, rẻ tiền đồng thời phản ứng dễ thực hiện, có hiệu suất và độ tinh khiết cao. Phản ứng tổng quát (22) minh họa cho quá trình tổng hợp CA từ Ure.

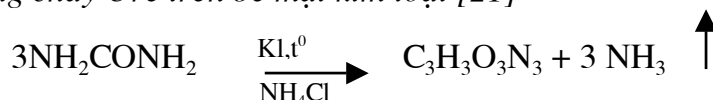


Phương pháp điều chế axit xianuric từ Ure và dẫn xuất của nó được tổng hợp theo nhiều cách khác nhau song nhìn chung ta có thể phân thành 2 loại chính.

- Phương pháp nóng chảy (không dùng dung môi)
- Phương pháp dung dịch (phương pháp dung môi).

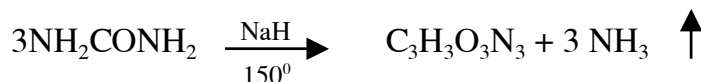
a. Phương pháp nóng chảy

+ *Nóng chảy Ure trên bề mặt kim loại [21]*



Theo phương pháp này thì người ta làm nóng chảy Ure trên bề mặt của các kim loại trong khoảng 18-20 phút ở nhiệt độ từ 270-320 °C. Tùy thuộc vào từng kim loại là Sn, Bi, Pb hoặc một số kim loại khác, kết hợp cùng với NH₄Cl hoặc các muối phân hủy phát nhiệt khác (chứa 10 ÷ 50% khối lượng, thích hợp nhất là 25% trong Ure). Sản phẩm thu được ở dạng rắn đem xử lý trong nước hoặc axit ta thu được axit xianuric với độ tinh khiết cao. Trong quá trình phản ứng lượng khí thoát ra (NH₃) đã được hấp thụ trong axit HCl để tái tạo lại NH₄Cl và hạn chế sự ô nhiễm môi trường.

+ *Nóng chảy Ure với sự có mặt của hidrit kim loại kiềm (NaH) [14]*

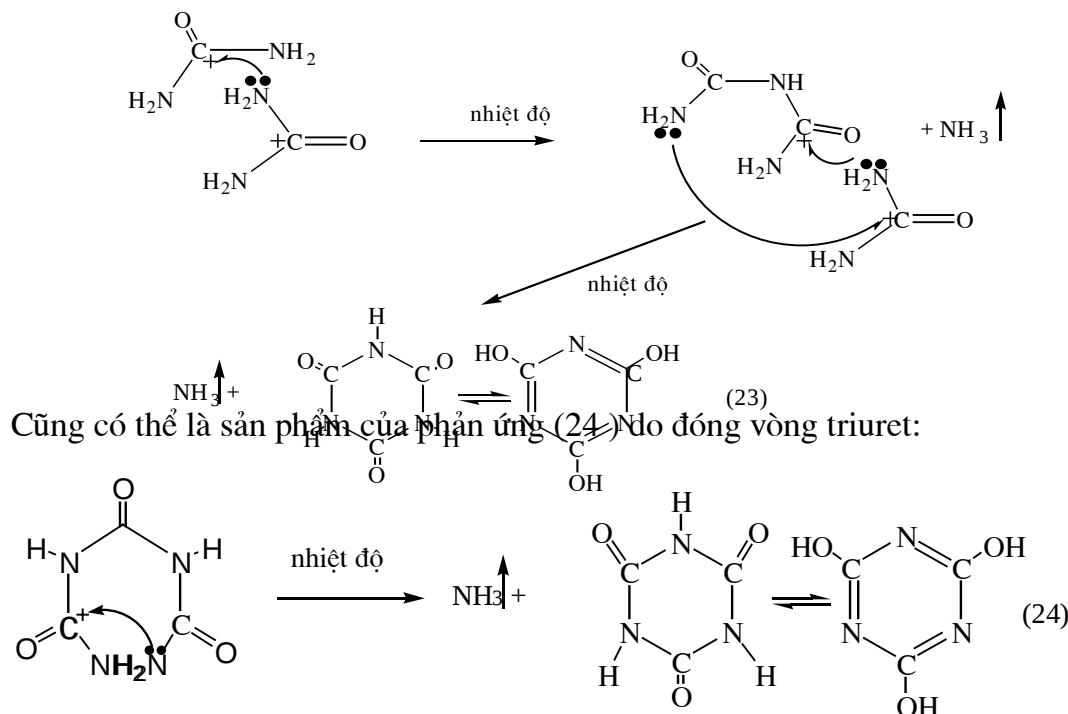


Khi Ure được đun nóng tới 150°C với sự có mặt của NaH trong khoảng thời gian là 5^h, ta thu được axit xianuric với hiệu suất là 99%.

+ *Nóng chảy Ure với sự tạo thành biuret như một hợp chất trung gian [26]*

Ure được nung tới 155°C trong không khí, sản phẩm thu được đem phân tích gồm: 33% Ure, 42,7% biure và 18,1% axit xianuric. Sản phẩm này tiếp tục được nung ở 127 °C trong 20h. Sau đó nâng nhiệt độ lên 204°C hơn 4h và tiếp tục nung nóng thêm 20h nữa ở nhiệt độ này. Tổng thời gian phản ứng là 60h. Sản phẩm cuối cùng đem phân tích chứa 0% Ure, 10% biure, 8,3% amelit và 78,1% axit xianuric. Phản ứng này xảy ra qua giai đoạn tạo hợp chất trung gian là biuret. Sau đó biuret nhanh chóng phản ứng với phân tử ure thứ ba để tạo thành triuret hoặc axit xianuric hoặc cả hai được tạo ra đồng thời. Cơ chế phản ứng xảy ra như sau:

Đầu tiên hai phân tử ure kết hợp với nhau và loại đi một phân tử NH_3 để tạo ra biuret sau đó biuret kết hợp với ure thành axit xianuric theo sơ đồ phản ứng (23).

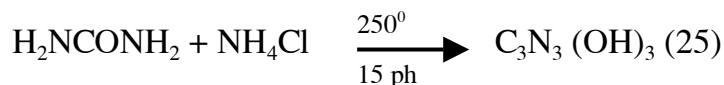


+ Nhiệt phân Ure với xúc tác P_2O_5 [27]

Ở 220°C ta thu được axit xianuric, NH_3 và CO_2 . Xử lý Ure với P_2O_5 cũng dẫn tới kết quả tương tự. Nhiệt độ phản ứng cũng ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất axit xianuric. Ure được xử lý trong các loại dầu trơ như Parafin hoặc các phân đoạn dầu mỏ khác, hiệu suất tăng từ 47% ở 220°C và 68% ở 235°C tới 79% ở 245°C

+ Nhiệt phân Ure và amoni clorua[28,29]

Ở 250°C trong 15 phút ta cũng thu được axit xianuric với hiệu suất 85%. Axit xianuric được chiết ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng nước nóng quá trình này minh họa bằng phản ứng (25).



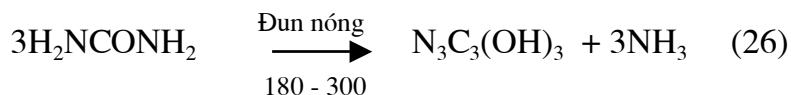
+ Từ biuret và uretan

Cả biuret và uretan đun nóng ở $160 \div 170^\circ\text{C}$ đều tạo ra axit xianuric mặc dù biuret cho hiệu suất cao hơn, phản ứng (24) minh họa cho quá trình này.

Người ta cho rằng biuret cũng phân huỷ ra amoniac để tạo nên vòng triazin khi nó được đun nóng với một trong số các chất sau đây: NaOH, Na₂CO₃, HCl (khí) hoặc HNO₃.

+ Sản xuất axit xianuric bằng kiểm tra sự nhiệt phân biuret [16]

Theo phương pháp này Ure được đun nóng ở nhiệt độ 180 ÷ 300⁰C theo phản ứng (26) dưới đây.



Khi Ure phân huỷ, axit xianuric cũng như sản phẩm nhiệt phân khác (chẳng hạn biuret, triuret, amelit và amelin) chúng được tạo ra với nhiều phản ứng đi từ dạng lỏng tới bùn sền sệt sau đó đông rắn. Tiếp tục đun nóng chủ yếu làm cho sản phẩm trở nên vô cùng dính. chất rắn dính lên bề mặt thiết bị làm khó khăn tới việc gia nhiệt và gây cản trở sự giải phóng NH₃. Để khắc phục vấn đề này người ta phải tiến hành sản xuất theo hai giai đoạn :

Giai đoạn đầu ure bị nhiệt phân thành sản phẩm phản ứng trung gian chứa 30 ÷ 50 % Ure chưa phản ứng. Trong giai đoạn hai khi còn nóng chảy, sản phẩm trung gian này đã được sử dụng như một màng mỏng tới bề mặt của trống quay đã được đun nóng tới 200 ÷ 300⁰ C. Hàm lượng axit xianuric theo phương pháp này đạt 90% theo khối lượng. Phương pháp này thu được axit xianuric có độ tinh khiết cao song việc khống chế cho pha rắn không dính vào bề mặt thiết bị thường khó khăn làm ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng (24).

+ Ngưng tụ Ure ở dạng chảy [36]

Theo phương pháp này thì khi làm nóng chảy ure ở nhiệt độ cao đã ngưng tụ tạo thành vòng. Thực tế phản ứng này bao gồm hai bước:

Bước 1: Nhiệt độ của phản ứng được duy trì ở 240⁰C, lượng NH₃ thoát ra sẽ được tính toán bằng lượng N₂.

Bước 2: Nâng nhiệt độ phản ứng lên 330⁰C. Theo phương pháp này hiệu suất của quá trình đạt tương đối cao từ 75 ÷ 99%. Nhược điểm chính ở đây là khó khăn về điều kiện kỹ thuật, đòi hỏi các chất xúc tác đặc biệt như: NaH, Sn, Pb, Bi, v.v... nên ít được ứng dụng trong sản xuất công nghiệp.

+ Phương pháp hồi lưu CA

AVILES JUAN và các cộng sự [2] đã tổng hợp axit xianuric bằng sự nhiệt phân hỗn hợp Ure và axit xianuric tái sinh tới lò phản ứng, quá trình được duy trì ở nhiệt độ $230 \div 250^{\circ}\text{C}$ và áp suất là $950 \div 1000$ Milibars. Thiết bị cần có lỗ thoát khí và bình ngưng ở nhiệt độ $135 \div 150^{\circ}\text{C}$, máy lọc nhằm để ngưng tụ amoniác và Ure thăng hoa quay vòng lại bình phản ứng.

Phương pháp này thu được axit xianuric có độ tinh khiết cao nhưng yêu cầu về thiết bị phải làm bằng thép chịu được áp suất. Quá trình khuấy trộn phải không chế thật thích hợp để cho axit không bị đóng rắn ở đáy thiết bị làm ảnh hưởng đến hiệu suất.

Cũng dùng CA hồi lưu, NELSON GEORGE [20] lại tiến hành nhiệt phân Ure trong bình thủy tinh kín được nhúng trong chậu dầu để điều khiển nhiệt độ phản ứng. Bình đã được nạp 26g Ure bằng cách điều khiển chậu dầu nhiệt độ nhiệt phân Ure giữ ở 275°C trong 30 phút ở điều kiện áp suất thường. Sau đó đem khối sản phẩm đi làm lạnh rồi nghiền nhỏ thành dạng bột theo quy ước sử dụng. Các mẫu nhỏ được phân tích trọng lượng axit xianuric không tan, amelit và hàm lượng amelin. Sau đó chuẩn độ với bazơ ($\text{pH} = 9,0 \div 4,35$) cho axit xianuric hoà tan. Kết quả phân tích sản phẩm phản ứng axit xianuric thô gồm: 68,3% axit xianuric, 30,6% amelit và amelin.

Hiệu suất của phản ứng tăng lên khi cho thêm lượng axit xianuric tái sinh thích hợp và NH_4Cl hoặc axit HNO_3 nhưng kéo theo hàm lượng của amelit và amelin cũng khá lớn trong sản phẩm ($6,4 \div 7,5\%$).

Phương pháp này cho phép thu được axit xianuric với hàm lượng cao ($90 \div 99\%$). Song vẫn đề ngăn cản sự mất mát axit xianuric thăng hoa và ảnh hưởng đến sự cô đặc amelit. Axit xianuric bắt đầu thăng hoa ở 250°C trong khi đó amelit sẽ không thăng hoa đến tận 300°C trở lên.

+ Phương pháp dùng xúc tác ZnCl_2 [37]

Axit xianuric còn có thể điều chế bằng phản ứng (22) khi nhiệt phân Ure với sự có mặt của ZnCl_2 khan.

Ure được làm nóng chảy trong chậu tráng men tới 170°C , ZnCl_2 khan được cho vào sau 1^h. Phản ứng tỏa nhiệt nâng nhiệt độ hỗn hợp lên 220°C . Dầu được

tuần hoàn trong lớp vỏ bọc của bình ở 230⁰C. Hỗn hợp trong bình được đun nóng ở 220⁰C trong 1^h. Sản phẩm được đun rửa với dung dịch HCl 5% và lọc, sau đó rửa lần nữa rồi lọc và đun sấy khô ở 60⁰C. Hàm lượng nitơ chiếm 28,9% (lý thuyết 32,6%).

b. Phương pháp có dung môi

Theo phương pháp này axit xianuric được điều chế bằng cách nhiệt phân Ure trong dung môi trơ. Dung môi vừa có tác dụng như một chất chuyển nhiệt, vừa hạn chế thăng hoa của ure. Ure có thể sử dụng ở dạng rắn như hạt, viên hoặc dạng lỏng của ure nóng chảy. Ure được hòa tan trong dung môi để trở thành dạng dung dịch của ure. Dung môi có thể sử dụng bất kỳ dung môi nào có thể hòa tan và có nhiệt độ sôi trong khoảng nhiệt độ thích hợp cho phản ứng. Thông thường dung môi phù hợp bao gồm các dung môi hữu cơ như các *alkylpyrrolidon*, *cycloalkylpyrrolidon*, *alkyl oxazonidin*, các hợp chất trong đó alkyl hoặc cyclo alkyl có đến 6 nguyên tử cacbon, axylamiy thấp, phenol và cresol, glycol và glycol ete ... Các loại dung môi hay sử dụng trong quá trình điều chế CA như: *N-cyclohexylpyrrolidon*, *N-methylpyrrolidon*, *N-ethylpyrrolidon*, *N-isopropylpyrrolidon*, *N-butyl pyrrolidon*, *1-isopropyl 4-metyl-2-pyrrolidon*, *5-metyl-2-oxazolidon*, *3,4-dimethyl-2-oxazolidon*, *dimetylsunpholan*, *dimetylsulphon*, *dipropylsulphon*, *sulpholan*, *o-cresol*, *p-cresol* *dimetylfomamit*, *dibutyl fomamit* và *dimetyl acetamit*, *diethylene glycol*, *dipropylen glycol*, *dietyleneglycolmonometyleter*, *trietyleneglucoethylether*, *tetrahydrofurfurylalcol*, *metylcyclohexanol*, và *trimetyl cyclohexanol*.

Hỗn hợp các dung môi cũng được sử dụng tuy nhiên điều này đòi hỏi thiết bị chưng tách và làm sạch dung môi sau phản ứng.

+ Quá trình sản xuất liên tục axit xianuric [10]

Theo phương pháp này ure nóng chảy hoặc ure dung dịch ure trong dung môi *N-cyclohexylpyrrolidon-2* ở nhiệt độ 130-140⁰C được đưa vào bình phản ứng lớp mỏng. Trong bình phản ứng ure bị ngưng tụ thành axit xianuric và NH₃ trong sự có mặt của dung môi ở nhiệt độ từ 200-300 ⁰C và áp suất từ 50-760 mmHg với hiệu suất 0,1-2 kg CA/lit thể tích phản ứng trong một giờ. Dung môi thoát ra được ngưng tụ trong bình ngưng, và qua bình tách quay trở lại bình phản ứng. Khí NH₃ được giải phóng từ phản ứng nhiệt phân được ngưng lại sau khi làm lạnh ở bình ngưng ở nhiệt độ khoảng 65⁰C. Phương pháp này thu được axit xianuric có độ tinh

khiết cao và hiệu suất lý thuyết đạt 99,5% dựa trên ure. Một ưu điểm nữa là sự tiêu thụ dung môi và năng lượng ít. Mặt khác sản phẩm CA không cần quá trình tinh chế mà có thể trực tiếp thu được độ tinh khiết cao từ hỗn hợp phản ứng.

+ *Quá trình từng bước sản xuất CA [30]*

Theo phương pháp này CA được sản xuất bằng cách nhiệt phân Ure hoặc biuret trong dung môi N - metylpyrrolidon được tiếp xúc với khí nóng. Quá trình sản xuất đòi hỏi gồm 3 bước:

+ Bước 1: Ure hạt được hòa tan vào N- metylpyrrolidon thành dung dịch chứa 47% khối lượng Ure. Dung dịch này được duy trì ở nhiệt độ 120-130°C và từng giọt trong chu kỳ 4^h đưa tới thiết bị phản ứng tầng sôi. Khí đã được đun nóng sơ bộ tới 235-240 °C đưa vào tầng khí sôi, nhiệt độ ở tầng này duy trì ở 205-220 °C. Sự tiếp xúc của dung dịch Ure với khí nóng làm nhiệt phân Ure tạo ra CA đồng thời dung môi được làm bay hơi.

+ Bước 2: Sau khi việc thêm Ure dung dịch được hoàn thành, đun nóng và khuấy CA tiếp tục trong khoảng 15 phút để tách vết dung môi. CA tạo thành được tách ra bằng các thiết bị lọc hoặc li tâm. Khí mang theo chứa hơi dung môi có một ít Ure và sản phẩm phụ NH₃ được đưa tới bình ngưng để hồi lưu dung môi.

+ Bước 3: Sản phẩm được đưa đi làm khô và tách những dung môi dư trong sản phẩm.

Phương pháp này thu được CA có hiệu suất và độ tinh khiết cao, có thể được sử dụng để sản xuất clo-isoxianurat bởi vì nồng độ của amelit trong sản phẩm thấp. Điều này làm giảm nồng độ của NCl₃ độc hại trong quá trình sau này.

Song để giảm sự phân hủy dung môi thì phải giảm áp suất trong quá trình thực hiện nên gây khó khăn trong việc điều khiển các phản ứng đồng thời làm tăng giá thành sản phẩm. Mặt khác sự tổn thất dung môi lớn do phải tách sản phẩm trong từng giai đoạn.

+ *Quá trình sản xuất CA huyền phù [3]*

Phương pháp này bao gồm các bước:

- Bước 1: Đưa Ure nóng chảy vào bình phản ứng chứa N-cyclohexylpyrrolidone và tiến hành nhiệt phân để tạo ra hỗn hợp phản ứng chứa những hạt axit xianuric. Hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ khoảng 200 °C và được

khuấy với tốc độ vừa đủ để tạo những hạt CA trong huyền phù. Ure nhiệt phân trong huyền phù chứa khoảng 40% CA được đưa tới thùng lắng cặn hình nón.

- Bước 2: Tiến hành ngừng khuấy lại hoặc giảm tốc độ (1-20 vòng/phút) để các hạt CA lắng xuống và tạo thành dạng sên sệt ở đáy bình phản ứng. Pha sên sệt ở đáy bình chứa từ 40-70% và thường là từ 50-65% CA, phần còn lại là dung môi. Pha dung môi bên trên bề mặt được giữ lại trong bình phản ứng chứa từ 35-50% của tổng lượng dung môi nạp vào bình phản ứng.

Tách pha sên sệt ra khỏi dung môi và đem làm khô đến khi chứa 1% dung môi trong sản phẩm.

Phương pháp này có một số ưu điểm:

- Giảm lượng dung môi đòi hỏi trong quá trình sản xuất.
- Giảm sự phức tạp và giá thành dung môi thu hồi.
- Giảm năng lượng để đun nóng và chưng thu hồi dung môi.
- Giảm kích thước của bình phản ứng.

Nhưng việc đưa một lượng lớn Ure vào dung môi nóng do đó cần tăng bề mặt của bình phản ứng làm giảm hiệu suất chuyển nhiệt, đồng thời phải làm sạch thường xuyên bề mặt bình phản ứng gây khó khăn trong quá trình sản xuất.

CA ở dạng sên sệt dễ bị đông đặc trên bề mặt thiết bị gây cản trở việc lấy sản phẩm ra khỏi thiết bị, giảm hiệu suất phản ứng. Dung môi đắt và hiếm nên ít phù hợp với điều kiện nước ta.

Axit xianuric với độ tinh khiết $<95\%$ và hiệu suất $\geq 80\%$ có thể điều chế bằng cách cất hồi lưu [32]. Trong dung môi dimetylfomamit với thời gian 6^h ở nhiệt độ $> 170^{\circ}\text{C}$. Đặc biệt khi đun hồi lưu hỗn hợp Ure-dimetylfomamit ở 164°C và thời gian là 4^h có thể thu được CA với hiệu suất $\geq 90\%$.

Một trong những ưu điểm của phương pháp này là không đòi hỏi yêu cầu ngặt nghèo về điều kiện kỹ thuật cho quy trình công nghệ. Sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao.

II.5. Nghiên cứu phòng thí nghiệm

Từ 1998, Viện HHCN đã nghiên cứu thăm dò trong phòng thí nghiệm tổng hợp CA từ ure bằng các phương pháp khác nhau. Kết quả cho thấy có thể tổng hợp được CA có hiệu suất từ 70-80% theo phương pháp gián đoạn.

Nhận xét: Qua tổng quan tài liệu và kết quả nghiên cứu thăm dò tại Viện HHCN từ 1998 đến 2002 chúng tôi thấy sản xuất CA từ ure nóng chảy có sử dụng xúc tác theo công nghệ liên tục là phương pháp tiên tiến và hiệu quả kinh tế nhất. Phương pháp này phù hợp với điều kiện Việt Nam, nên hướng nghiên cứu của đề tài được thực hiện theo công nghệ này.

Phần 2: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

A. NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP CA

I. CÁC NGUYÊN LÝ CỦA QUÁ TRÌNH

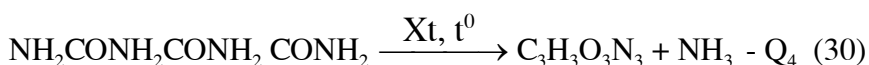
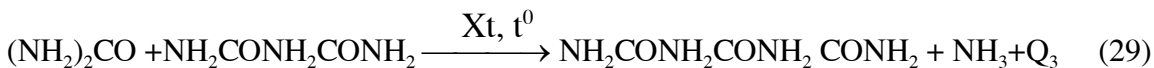
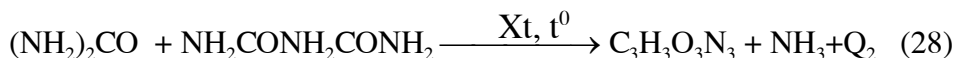
I.1. Các cơ sở của quá trình tổng hợp CA

Quá trình tổng hợp CA từ ure phải trải qua các phản ứng sau:

+ Dime hoá tạo ra biuret theo phản ứng:



+ Trime hoá tạo ra CA và triuret theo các phản ứng sau



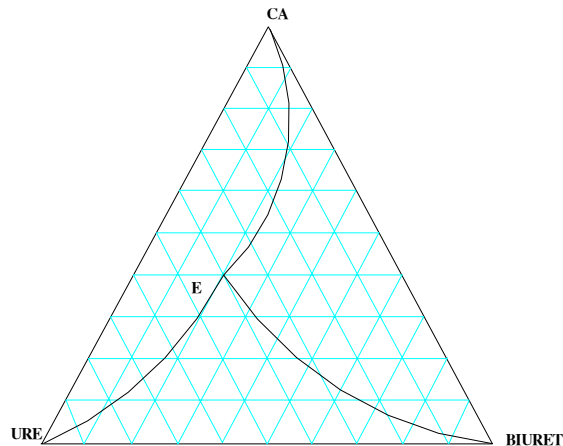
Do vậy nên quá trình phản ứng chủ yếu thu nhiệt, nhiệt sinh ra do phản ứng thứ tư nhỏ bởi vì hiệu suất tạo ra triuret rất thấp.

Xuất phát từ các yếu tố trên chúng tôi đã đặc biệt chú ý khảo sát tới các yếu tố có ảnh hưởng trực tiếp tới hiệu suất của quá trình tổng hợp là các yếu tố nhiệt động (nhiệt độ, áp suất, v.v.), các yếu tố hoá học (xúc tác, thời gian phản ứng, v.v.), v.v.

I.2. Xác định các thông số của giai đoạn chuyển pha

Trên cơ sở các phản ứng hoá học cùng với các yếu tố nhiệt động đã tạo ra các cấu tử khác nhau trong hỗn hợp phản ứng. Thành phần các cấu tử tạo ra biến đổi theo chiều hướng chúng ta chủ định nhờ việc chúng ta can thiệp vào các thông số nhiệt động. Trong quá trình phản ứng hàm lượng CA trong hỗn hợp tăng dần lên (CA ở dạng rắn, không tan trong ure, biuret, triuret) sẽ đẩy hỗn hợp phản ứng chuyển từ pha lỏng sang pha rắn. Chúng tôi đặc biệt quan tâm tới vấn đề này bởi vì nó sẽ quyết định chính tới quá trình nghiên cứu cũng như triển khai áp dụng công nghệ sau này.

Chúng tôi đã thực hiện nhiều thí nghiệm để xây dựng giản đồ pha giúp xác định nhiệt độ chuyển pha, thành phần các cấu tử trong hỗn hợp. Giản đồ được xây dựng cho hệ ba cấu tử chính là ure, biuret và CA

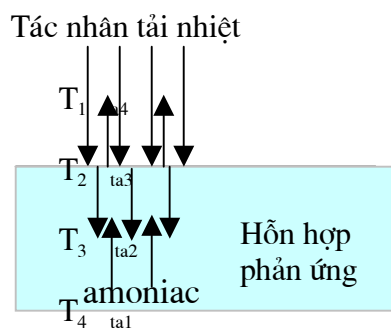


Hình 1: Giản đồ pha hệ 3 cấu tử ure, CA, triuret

Điểm E trên giản đồ là tọa độ của thành phần 3 cấu tử mà tại đó xảy ra quá trình chuyển pha từ lỏng sang rắn, tỷ lệ các cấu tử trong hỗn hợp như sau: ure : biuret : CA = 20:40:60 ứng với nhiệt độ thực nghiệm khoảng 225⁰C

I.3. Gradient nhiệt độ

Quá trình truyền nhiệt từ tác nhân tải nhiệt là khí nóng lên bề mặt và vào trong lòng hỗn hợp phản ứng thực sự là khó khăn do luôn tồn tại hai dòng nhiệt ngược chiều nhau, một dòng do truyền nhiệt đi vào bên trong còn một dòng do quá trình thoát amoniac gây ra hướng ra ngoài. Có thể minh họa 2 quá trình này như sau:



Hình 2: Gradient nhiệt của tác nhân tải nhiệt và amoniac

Điều này đã giải thích tại sao phản ứng xảy ra rất chậm sau quá trình chuyển pha. Nếu nhiệt độ quá cao có thể xảy ra các phản ứng ngược với phản ứng tạo thành đó là nguyên nhân dẫn tới hiệu suất tổng hợp bị giảm và sản phẩm có chứa nhiều tạp chất khác.

I.4. Áp suất làm việc

Phản ứng tạo thành CA luôn giải phóng ammoniac, vì vậy cần tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phản ứng xảy ra. Chúng tôi đã thiết kế hệ thống thiết bị phản ứng làm việc ở áp suất 1 at (áp suất khí quyển) là điều kiện tốt nhất cho thực hiện quá trình phản ứng, đảm bảo hiệu suất cao.

Nếu chúng ta giảm áp thấp hơn sẽ làm giảm quá trình truyền nhiệt từ bề mặt hỗn hợp phản ứng vào bên trong lòng nó, đồng thời thúc đẩy quá trình truyền nhiệt từ trong lòng ra ngoài bề mặt, mặt khác cũng làm tăng cường khả năng phân huỷ ure, biuret như vậy sẽ làm hiệu suất giảm. Việc tạo áp suất âm đòi hỏi thiết bị rất đắt tiền, quá trình chuyển nhiệt phải gián tiếp như vậy bề mặt truyền nhiệt sẽ giảm đi không đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật, đồng thời sẽ tăng khả năng thăng hoa của ure gây ra các sự cố tắc đường ống hút, hiệu suất giảm v.v.

II. NGHIÊN CỨU LỰA CHỌN XÚC TÁC

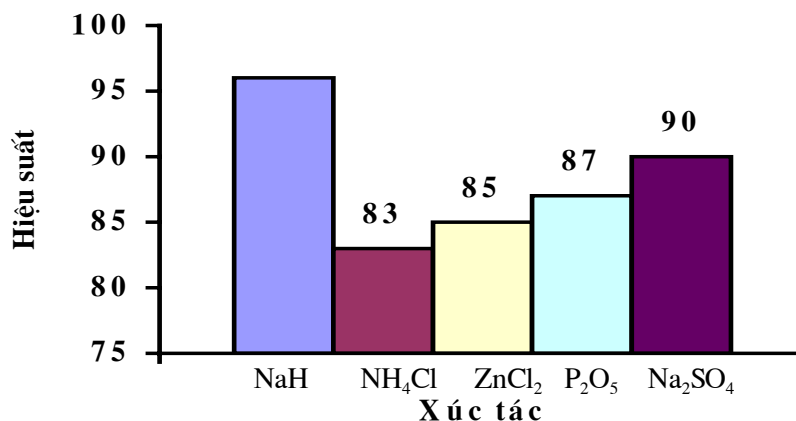
II.1. Ảnh hưởng của các loại xúc tác đến hiệu suất phản ứng

Các loại xúc tác khác nhau có hiệu quả rất khác nhau trong phản ứng tổng hợp CA. Chúng tôi đã thực hiện các thí nghiệm với các loại xúc tác với các điều kiện hoàn toàn giống nhau, kết quả được nêu trong bảng 1:

Bảng 1: Ảnh hưởng của loại xúc tác đến hiệu suất phản ứng

XT	Ure (Gam)	Xúc tác (0,01%) (gam)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Sản phẩm (gam)	Hiệu suất (%)
NaH	3600	0,36	250	4	2370	96
NH ₄ Cl	3600	0,36	250	4	2190	83
ZnCl ₂	3600	0,36	250	4	2240	85
P ₂ O ₅	3600	0,36	250	4	2295	87
Na ₂ SO ₄	3600	0,36	250	4	2375	90

Từ đây ta xây dựng được đồ thị quan hệ giữa các loại xúc tác với hiệu suất phản ứng, nhờ đó chúng ta sẽ khách quan hơn khi lựa chọn loại xúc tác nào cho phản ứng tổng hợp CA.



Hình 3: Biểu đồ so sánh hiệu suất các loại xúc tác

Qua đó chúng ta thấy NaH cho hiệu suất cao nhất (96%) còn lại là gần ngang nhau. Tuy nhiên NaH có giá rất cao (khoảng 850.000đồng/40gam), điều kiện bảo quản rất khắt khe, dễ bị hydrat hoá nên rất khó khăn trong quá trình sử dụng (phải bảo quản trong dầu). Do quá trình phản ứng tạo ra sản phẩm ở pha rắn nên lượng xúc tác cũng nằm lẫn trong sản phẩm và không thể tách ra được để hoàn nguyên. Vì vậy chúng tôi đã chọn Na₂SO₄ hoặc họ SO₄²⁻ để làm xúc tác cho quá trình tổng hợp CA (sau đây ký hiệu là XT₁). Họ SO₄²⁻ có giá rẻ, sẵn có, dễ sử dụng, đồng thời cho hiệu suất chấp nhận được (90%).

II.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác – ure đến hiệu suất phản ứng

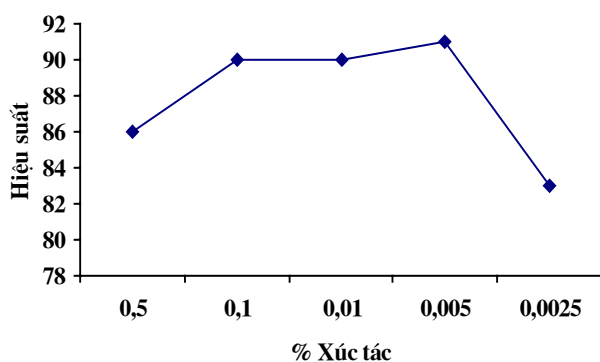
Do gốc SO₄²⁻ trong môi trường phản ứng thể hiện như một bazơ mạnh do vậy cần xác định hàm lượng của nó là cần thiết, nếu quá dư thừa sẽ không làm tăng hiệu suất mà có thể dẫn tới các quá trình phản ứng không mong muốn đồng thời làm tăng quá nhanh vận tốc phản ứng rất khó kiểm soát. Kết quả các thí nghiệm xác định hàm lượng xúc tác được thể hiện trong bảng 2:

Bảng 2: Ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác – ure đến hiệu suất phản ứng

TN	Ure (gam)	Xúc tác (%)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Sản phẩm (gam)	Hiệu suất (%)
1	3600	1	250	4	2430	84
2	3600	0,5	250	4	2426	86

3	3600	0,1	250	4	2380	90
4	3600	0,01	250	4	2377	90
5	3600	0,005	250	4	2375	91
6	3600	0,0025	250	4	2190	83

Từ các số liệu trên chúng ta lập biểu đồ quan hệ hàm lượng xúc tác với hiệu suất phản ứng, nó sẽ giúp chúng ta xác định được giá trị tỷ lệ xúc tác hợp lý đối với 1 đơn vị khối lượng ure.



Hình 4: Đồ thị ảnh hưởng của lượng xúc tác tới hiệu suất phản ứng

Hiệu suất phản ứng cao và khá ổn định ứng với hàm lượng xúc tác ở khoảng 0,005% và 0,01% và cực đại ở 0,005%. Chúng tôi lấy hàm lượng xúc tác 0,005% là giá trị chuẩn để xây dựng tỷ lệ % phối trộn cho các thí nghiệm sau này.

II.3. Nhận xét

- Từ các kết quả trên chúng tôi có đã lựa chọn xúc tác và tỷ lệ xúc tác như sau: + Loại xúc tác: dạng SO_4^{2-} .
- + Tỷ lượng : 0,005%.
- + Hoàn nguyên: không hoàn nguyên được do xúc tác được trộn lẫn trong sản phẩm, nhưng có thể tự sản xuất được xúc tác từ quá trình thu hồi Amoniac.

III. NGHIÊN CỨU LỰA CHỌN ĐIỀU KIỆN PHẢN ỨNG

III.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

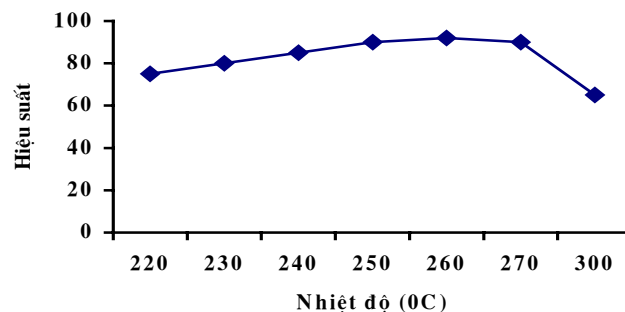
Nhiệt độ có vai trò rất lớn trong quá trình tổng hợp CA, ở nhiệt độ cao (300°C) sẽ rút ngắn thời gian phản ứng nhưng giảm hiệu suất chung, do phân huỷ

và thăng hoa ure cũng như đã xảy ra các phản ứng phụ khác, nếu nhiệt độ quá cao ($>350^{\circ}\text{C}$) thì sẽ xảy ra phản ứng phân huỷ các sản phẩm. Nhiệt độ quá thấp sẽ kéo dài thời gian và hiệu suất cũng không cao vì cũng làm tăng quá trình phân huỷ ure. Các kết quả trong quá trình khảo sát thông số nhiệt độ được chúng tôi trình bày trong bảng sau:

Bảng 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất phản ứng

TT	Ure (g)	Xúc tác (%)	Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	Thời gian (h)	Hiệu suất (%)
1	3600	0,005	200	4	70
2	3600	0,005	210	4	75
3	3600	0,005	220	4	80
4	3600	0,005	240	4	85
5	3600	0,005	250	4	90
6	3600	0,005	260	4	92
7	3600	0,005	270	4	90
8	3600	0,005	300	4	65

Lập biểu đồ quan hệ chúng ta được đồ thị sau:



Hình 5: ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất phản ứng

Qua các thí nghiệm này, nhận thấy rằng hiệu suất đạt giá trị mong muốn trong khoảng nhiệt độ $210\text{--}260^{\circ}\text{C}$, nhiệt độ càng tăng thì hiệu suất càng tăng, đạt max ở 260°C . Khi tăng nhiệt độ vượt ra ngoài khoảng trên (270°C), hiệu suất chung của phản ứng giảm đi, vì nhiệt độ cao làm tăng quá trình phân huỷ ure. Chúng tôi đã lựa chọn nhiệt độ bắt đầu quá trình phản ứng: 210°C và kết thúc ở 260°C .

III.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng

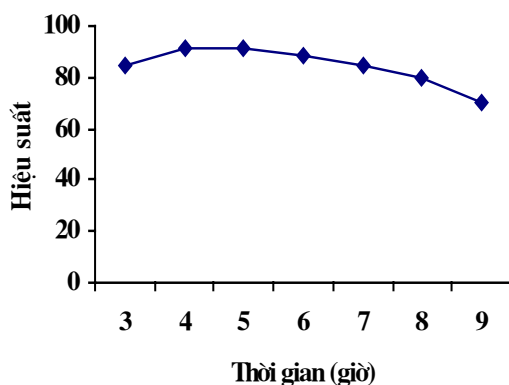
Chúng tôi đã nghiên cứu kỹ hơn vai trò của yếu tố thời gian trong phản ứng đóng vòng của ure ảnh hưởng tới hiệu suất phản ứng. Các thí nghiệm được tiến hành từ 2 giờ tới 9 giờ nhằm đảm bảo quá trình phản ứng xảy ra triệt để nhất, các thông số thu nhận được trình bày trong bảng sau.

Bảng 4: Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất phản ứng

TT	Ure(g)	Xúc tác (g)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (h)	Hiệu suất (%)
1	3600	0,005	210-260	2	60
2	3600	0,005	210-260	3	85
3	3600	0,005	210-260	4	91
4	3600	0,005	210-260	5	91
5	3600	0,005	210-260	6	88
6	3600	0,005	210-260	8	80
7	3600	0,005	210-260	9	70

Thời gian phản ứng càng dài, quá trình tích lũy sản phẩm càng lớn. Bảng trên cho thấy khi thời gian là 4 giờ hiệu suất phản ứng là lớn nhất, tiếp tục tăng thời gian tới 7 giờ thì hiệu suất phản ứng giảm có lẽ ngoài quá trình ngưng tụ, còn xảy ra một số quá trình phân huỷ và làm giảm hiệu suất.

Biểu diễn các giá trị trên trên đồ thị chúng ta thấy được thời gian thích hợp nhất cho phản ứng.



Hình 6: ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu suất

III.3. Nhận xét

Chúng tôi đã xác định được hai thông số quan trọng cho phản ứng tổng hợp CA là nhiệt độ và thời gian

+ Nhiệt độ phản ứng: 210-260°C

+ Thời gian phản ứng: 4 giờ

IV. TINH CHẾ CA

Sản phẩm sau khi nhiệt phân thường có lẫn tạp chất, chất mang màu, tạp chất vô cơ... nên phải tiến hành tinh chế để nâng cao hàm lượng CA đạt các chỉ tiêu kỹ thuật đề ra.

IV.1. Khảo sát loại dung môi kết tinh

Sản phẩm thô được nghiền mịn sau đó được hoà tan trong các dung môi kết tinh, tiến hành khử màu, lọc, cho kết tinh lại, kết quả thu được ghi trong bảng sau:

Bảng 5: Kết quả khi dùng các dung môi kết tinh lại CA

TT	Loại dung môi	CA thô (g)	Thời gian (h)	Hiệu suất (%)
1	H ₂ SO ₄ 98%	3600	3	96
2	HNO ₃	3600	3	90
3	Dimethyl formamide	3600	3	95

Sử dụng dung môi (DMKT1) là axit sunfuric đặc cho hiệu suất cao nhất, đồng thời kinh tế hơn hai loại trên nên được chọn tiếp tục khảo sát để xác định lượng dung môi tối ưu.

IV.2. Khảo sát lượng dung môi kết tinh

Chúng tôi đã tiến hành các thí nghiệm nhằm xác định lượng dung môi nhỏ nhất có thể nhằm tiết kiệm dung môi, đồng thời tiết kiệm các chi phí khác nhằm hạ giá thành sản phẩm mà vẫn đảm bảo các chỉ tiêu đề ra.

Kết quả khảo sát được ghi trong bảng sau:

Bảng 6: Kết quả khảo sát lượng dung môi DMKT1

TT	CA thô (g)	DMKT1(g)	Tỷ lệ (%)	Hiệu suất (%)
1	3600	2160	60	75
2	3600	2880	80	96
3	3600	3600	100	96,5
4	3600	4320	120	97

5	3600	5040	140	98
---	------	------	-----	----

Lượng dung môi kết tinh 1 tối ưu là 2880gam (80% khối lượng CA), với khối lượng dung môi này đủ để hoà tan hết lượng CA mà không bị dư thừa.

IV.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ kết tinh ảnh hưởng lớn tới thời gian và hiệu suất kết tinh, xác định được thông số này tối ưu sẽ giúp cho quá trình tinh chế đạt hiệu quả hơn như tiết kiệm dung môi, năng lượng và nâng cao hiệu suất quá trình.

Chúng tôi khảo sát khoảng nhiệt độ từ 0-30°C thì nhận thấy nhiệt độ càng thấp hiệu suất kết tinh càng cao và với nhiệt độ từ 0-5°C hiệu suất kết tinh đạt được là 96%. Sản phẩm sau khi kết tinh có độ tinh khiết cao, đạt được các thông số kỹ thuật đề ra cho mục tiêu làm nguyên liệu tổng hợp TCCA.

Bảng 7: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất kết tinh

TT	CA thô (g)	DMKT1 (g)	Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất (%)
1	3600	2880	20	45
2	3600	2880	10	70
3	3600	2880	5	96
4	3600	2880	0	96
5	3600	2880	-5	97

Từ bảng kết quả chúng tôi thấy nhiệt độ kết tinh thích hợp là 5°C, nếu cao hơn hiệu suất thấp, nếu thấp hơn sẽ đòi hỏi tiêu hao năng lượng hơn cho quá trình làm lạnh để hạ bớt nhiệt độ.

IV.3. Khảo sát thời gian kết tinh

Thời gian kết tinh thích hợp sẽ giúp chúng ta thực hiện tinh chế nhanh hơn, làm tăng năng suất của toàn bộ quá trình. Chúng tôi đã khảo sát yếu tố này và kết quả được thể hiện ở bảng sau:

Bảng 8: Ảnh hưởng của thời gian kết tinh tới hiệu suất

TT	CA thô (g)	DMKT1 (g)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (h)	Hiệu suất (%)
1	3600	2880	5	1	60
2	3600	2880	5	2	82
3	3600	2880	5	3	96
4	3600	2880	5	4	96
5	3600	2880	5	5	97

Như vậy thời gian kết tinh càng dài thì lượng kết tinh càng lớn, nhìn vào bảng trên chúng ta thấy trong khoảng thời gian kết tinh từ 2-5 giờ hiệu suất kết tinh tăng từ 45-96% càng về sau, tốc độ tăng hiệu suất càng chậm dần, chúng ta thấy chỉ cần thời gian ở khoảng 3-5 giờ thì lượng kết tinh đã gần như hoàn toàn. Có thể lọc lấy sản phẩm và nước lọc để kết tinh tiếp nhằm tối ưu hoá quá trình kết tinh. Tuy nhiên tinh thể kết tinh từ nước lọc không sạch bằng tinh thể kết tinh lần đầu vì có một lượng tạp chất nhỏ tham gia quá trình kết tinh.

IV.3. Nhận xét

1- Chúng tôi đã xác định được các thông số cần thiết cho quá trình tinh chế sản phẩm CA thô để thu được CA tinh đạt các yêu cầu như sau:

- + Loại dung môi kết tinh: H_2SO_4 98%.
- + Tỷ lệ khối lượng CA/ khối lượng dung môi: 1:0,8
- + Thời gian kết tinh: 3 giờ
- + Nhiệt độ kết tinh: 5°C

2- Sau khi khảo sát, chúng tôi đã lựa chọn được các điều kiện tối ưu để tổng hợp CA như sau:

- *Xúc tác: Xl_1*
- *Tỷ lệ xúc tác: 0,005%.*
- *Thời gian phản ứng: 4 giờ*
- *Nhiệt độ phản ứng: $210-260^\circ\text{C}$*
- *Hiệu suất đạt: 90%*
- *Hàm lượng CA sau tinh chế đạt: 98%*

V. CÁC KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU TRIỂN KHAI SẢN XUẤT CA

V.1. Kết quả nghiên cứu triển khai trên thiết bị gián đoạn

Để phục vụ cho nghiên cứu hoàn thiện công nghệ liên tục sản xuất CA, chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm áp dụng công nghệ gián đoạn vào sản xuất CA. Tất cả các thông số kỹ thuật được nghiên cứu ở trên (phần 3 mục I, II, III) đã được chúng tôi áp dụng để thực hiện trong quá trình tổng hợp CA trên thiết bị gián đoạn lắp đặt tại Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc.

Kết quả thử nghiệm công nghệ trên thiết bị này cho thấy các thông số nghiên cứu đạt được khá chính xác, sai số nhỏ không đáng kể vì vậy thiết bị chạy rất ổn định và cho hiệu quả cao.

Trong phần này chúng tôi chỉ đưa ra đây các kết quả liên quan tới phần hiệu suất đánh giá, các chỉ tiêu khác như năng lượng, nước, nhân công, hơi, v.v, sẽ được chúng tôi đề cập trong phần 5.

Kết quả của những thử nghiệm này được trình bày dưới đây.

Bảng 9: Kết quả thử nghiệm sản xuất CA qui mô pilot

TT	Ure (kg)	XT ₁ (g)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (h)	Hiệu suất (%)
1	5,0	0.25	210-260	4	85
2	7,0	0.35	210-260	4	89
3	10,0	0.50	210-260	4	87
4	10,0	0.50	210-260	4	91
Hiệu suất trung bình					88

V.2. Kết quả triển khai sản xuất CA liên tục công suất 15 kg/h

Thử nghiệm sản xuất với quy mô lớn hơn từ 120-150 kg ure/ mẻ, chúng tôi nhận thấy hiệu suất cao và rất ổn định, phù hợp với kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm. Điều đó chứng tỏ các thông số trên có thể dùng làm cơ sở để thiết kế, chế tạo thiết bị liên tục sản xuất CA.

Bảng 10: Kết quả thử nghiệm sản xuất trên thiết bị CA công suất 100-150 kg/mẻ

TT	Ure (kg)	XT ₁ (kg)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (h)	Hiệu suất (%)
1	100	0,5	210-260	4	89
2	120	0,6	210-260	4	91
3	150	0,75	210-260	4	90
4	150	0,75	210-260	4	89
Hiệu suất trung bình					89,8

Như vậy với lượng nguyên liệu đầu vào từ 100-150 kg, cùng với các thông số tối ưu đã xác định, hiệu suất trung bình của quá trình đạt 89,8%.

Từ các kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi đưa ra qui trình công nghệ sản xuất CA theo mô hình liên tục (Xem phần 4).

V.3. Các kết quả triển khai tinh chế CA

Bảng 11: Kết quả thử nghiệm tinh chế CA qui mô pilot

TT	CA thô (kg)	DMKT1 (kg)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (h)	Hiệu suất (%)
1	10	8	5	3	93,0
2	10	8	5	3	93,5
3	10	8	5	3	94,0
4	10	8	5	3	94,2
5	10	8	5	3	94,5
6	10	8	5	3	95,0
7	10	8	5	3	94,7
Hiệu suất trung bình					94,1

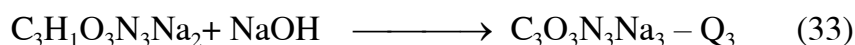
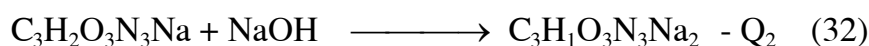
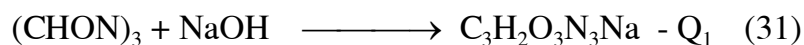
Từ các kết quả trên, chúng tôi nhận thấy, các thông số tối ưu được xác định ở trên cho hiệu suất phản ứng cao và ổn định, có thể đưa vào triển khai với qui mô lớn hơn.

B. NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP TCCA

I. TỔNG HỢP MUỐI XIANURAT

I.1. Cở sở khoa học

Axit xianuric chỉ tồn tại 100% ở dạng enol khi nó ở trong môi trường kiềm (xem phần tổng quan), vì vậy để hỗ trợ cho quá trình phản ứng clo hoá thành công người ta phải tiến hành kiềm hoá bằng cách chuyển nó sang dạng muối tan trong kiềm. Phản ứng chính của các quá trình này như sau:



Như vậy quá trình tổng hợp muối xianurat sẽ tỏa nhiệt vì vậy cần thực hiện các phản ứng ở nhiệt độ thấp để phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

I.2. Các thí nghiệm khảo sát

Để tổng hợp muối xianurate cần có ba thông số chính là: khối lượng CA, khối lượng kiềm và thể tích nước. Yêu cầu phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ thấp vì muối xianurate dễ phân ly ở nhiệt độ cao, nhiệt độ thích hợp nhất từ 0-25°C.

Chúng tôi đã tiến hành các thí nghiệm và rút ra kết quả như sau:

Bảng 12: Khảo sát nhiệt độ phản ứng

TT	CA (kg)	NaOH (kg)	V _{nước} (lít)	Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất (%)
1	1	1,1	3	0	100
2	1	1,1	3	10	100
3	1	1,1	3	15	100
4	1	1,1	3	20	100
5	1	1,1	3	25	98
6	1	1,1	3	35	90
7	1	1,1	3	45	85

Như vậy nhiệt độ thấp cho hiệu suất cao hơn, ở nhiệt độ cao xảy ra quá trình ngược lại nên có một lượng muối xianurate chuyển thành CA. Chính điều này đã làm giảm hiệu suất phản ứng.

Bảng 13: Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng NaOH đến phản ứng

TT	CA (kg)	NaOH (kg)	V _{nước} (lít)	PH	Hiệu suất (%)
1	1	0,5	3	9	60
2	1	0,8	3	10	80
3	1	0,9	3	11	90
4	1	1,0	3	12	95
5	1	1,1	3	13	100
6	1	1,3	3	14	100
7	1	1,4	3	14	100

Từ kết quả trên chúng tôi thấy khối lượng NaOH cần để phản ứng hết 1 kg CA là 1,1 kg, đồng thời dung dịch lúc này cho pH=13 rất thích hợp cho phản ứng clo hoá. Khi lượng NaOH tăng lên sẽ gây lãng phí NaOH và không kinh tế cho phản ứng clo hoá (tốn clo do dư xút).

Đối với lượng nước cần để đủ cho phản ứng, chúng tôi cũng đã khảo sát khá kỹ lưỡng, bởi vì thông số này sẽ quyết định tỷ lệ tan của muối và độ bão hoà của muối xianurate.

Bảng 14 : ảnh hưởng của lượng nước tới độ bão hoà muối xianurate

TT	CA (kg)	NaOH (kg)	V _{nước} (lít)	Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất (%)	Hiện tượng
1	1	1,1	1	20	75	Không tan hết
2	1	1,1	2	20	87	Không tan hết
3	1	1,1	3	20	100	Tan hoàn toàn
4	1	1,1	4	20	100	Tan hoàn toàn
5	1	1,1	5	20	100	Tan hoàn toàn

Như vậy với lượng nước nhỏ hơn 3 lít cho 1kg CA sẽ tạo ra dung dịch muối quá bão hoà, không hoà tan hết lượng CA cần thiết. Khi lượng nước lớn hơn 3 lít sẽ bị dư nước gây lãng phí cho phản ứng clo hoá.

Nhận xét

Tỷ lệ CA: NaOH:V nước= 1kg: 1,1kg: 3lit là **tỷ lệ vàng** cho điều chế muối xianurate, với tỷ lệ đó pH của dung dịch được đảm bảo yêu cầu (pH=13).

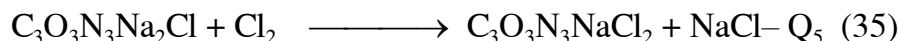
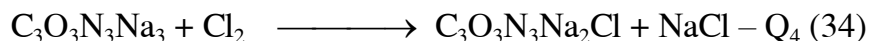
II. NGHIÊN CỨU CÁC THÔNG SỐ CHO QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP TCCA

Sau khi điều chế muối Trisodium chúng tôi tiến hành khử màu, lọc bỏ tạp chất trước khi thực hiện quá trình clo hoá. Sau đó cho vào thiết bị phản ứng có khuấy, nhiệt độ duy trì trong khoảng 20-25°C, tiến hành sục khí clo với tốc độ 10ml/s. Sau khoảng 1,5-2 giờ kết thúc quá trình, lọc sấy thu sản phẩm.

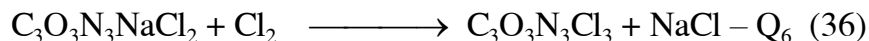
II.1. Các cơ sở khoa học

Quá trình tổng hợp TCCA từ muối xianurate trải qua các bước sau:

+ Phản ứng tạo mono; di – clo xianurate



+ Phản ứng tạo triclo



Các phản ứng trên là phản ứng tỏa nhiệt vì vậy dung dịch phản ứng cần phải có tác nhân làm lạnh.

Quá trình phân huỷ TCCA trong môi trường axit (pH=3-4) diễn ra như sau:

$$\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}_3 + 10\text{Cl}_2 + 8\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{CHCl}_3 + 3\text{NCl}_3 + 3\text{HOCl} + 2\text{HCl} \quad (37)$$

Vì vậy trong quá trình tổng hợp TCCA cần đặc biệt chú ý tới phản ứng (37), sự phân huỷ sản phẩm sẽ dẫn tới làm tăng đột ngột áp suất trong hệ thống thiết bị gây mất an toàn trong sản xuất TCCA.

Do quá trình phản ứng xảy ra giữa hai pha khí và lỏng, nên vai trò của áp suất tới cân bằng phản ứng rất quan trọng. Ngoài ra các yếu tố pH, nhiệt độ cũng cần kiểm soát chặt chẽ, nếu không kiểm soát tốt phản ứng phân huỷ rất dễ xảy ra như vậy làm giảm hiệu suất phản ứng.

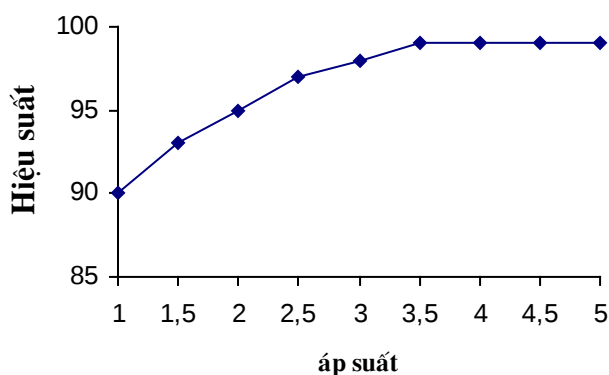
II.2. Xác định áp suất làm việc tối ưu

Đây là phản ứng của một pha khí với một pha lỏng vì vậy vai trò áp suất cũng rất quan trọng. Về mặt lý thuyết từ phản ứng ta có thể thấy việc tăng áp suất khí là có lợi cho phản ứng, giúp quá trình xảy ra nhanh hơn và hiệu suất sẽ tăng lên.

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát áp suất phản ứng trong khoảng thiết bị cho phép từ 0-5at. Kết quả được thể hiện trên bảng 15 và đồ thị hình 7, kết quả thực nghiệm cho thấy rất đúng với lý thuyết.

Bảng 15: Ảnh hưởng của áp suất tới hiệu suất phản ứng

TT	CA (kg)	NaOH (kg)	Nhiệt độ (°C)	P (at)	Hiệu suất (%)
1	1	1,1	20	1	90
2	1	1,1	20	1,5	93
3	1	1,1	20	2	95
4	1	1,1	20	2,5	97
5	1	1,1	20	3	98
6	1	1,1	20	3,5	99
7	1	1,1	20	4	99
8	1	1,1	20	4,5	99
9	1	1,1	20	5	99



Hình 7: ảnh hưởng của áp suất tới hiệu suất tổng hợp TCCA

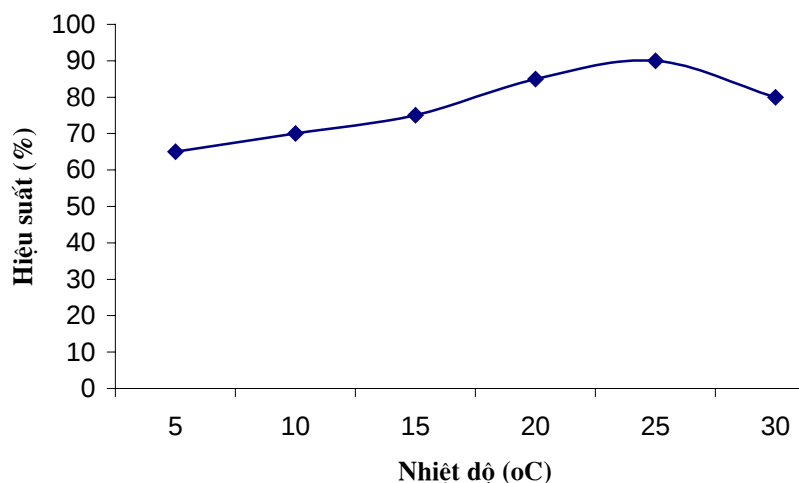
Từ đồ thị chúng tôi thấy ngay ở áp suất thường phản ứng cũng xảy ra với hiệu suất cao, sở dĩ có điều đó do clo có tính oxy hoá mạnh. Hiệu suất cao nhất và ổn định nhất từ 3,5 at trở nên. Nếu chúng ta có các thiết bị chịu áp và chịu clo tốt trong thời gian dài thì thực hiện phản ứng ở áp suất 3,5 át là thích hợp nhất. Vì điều kiện kỹ thuật nên chúng tôi chỉ tiến hành ở áp suất thấp 1,5 át do để đảm bảo an toàn mà hiệu suất phản ứng cũng không quá thấp.

II.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Để xác định được nhiệt độ tối ưu của phản ứng clo hoá chúng tôi tiến hành khảo sát nhiệt độ phản ứng từ 5-30°C. Kết quả được ghi trong bảng sau.

Bảng 16: Ảnh hưởng nhiệt độ tới hiệu suất phản ứng

TT	CA (gam)	Thời gian (giờ)	Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất (%)
1	2000	3	5	65
2	2000	3	10	70
3	2000	3	15	75
4	2000	3	20	85
5	2000	3	25	90
6	2000	3	30	80



Hình 8: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất phản ứng

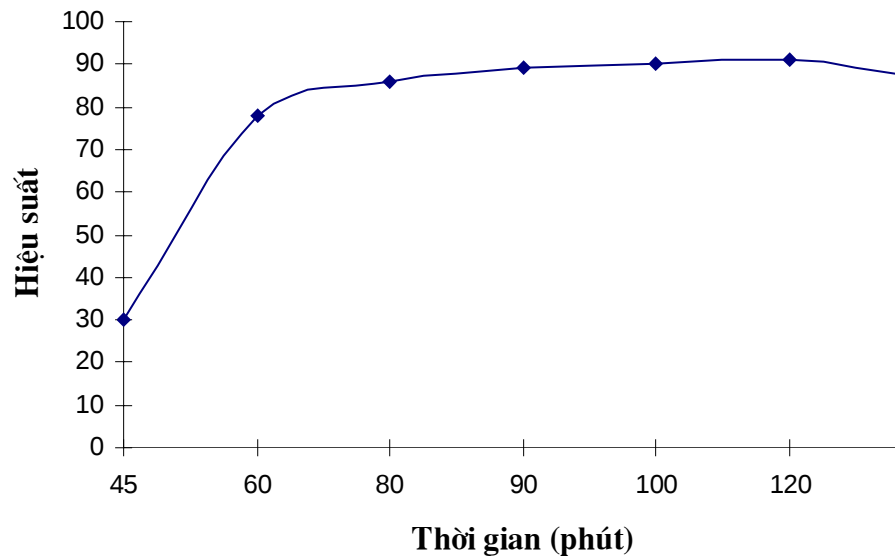
Nhiệt độ thích hợp nhất cho phản ứng là ở 20-25°C với hiệu suất tương ứng là 85-90%. Nếu nhiệt độ cao hơn, tốc độ phản ứng nhanh nhưng đồng thời có nhiều phản ứng phụ xảy ra làm giảm hiệu suất của phản ứng. Còn ở nhiệt độ thấp thì tốc độ phản ứng quá chậm. Để đạt được hiệu suất mong muốn thì cần một khoảng thời gian tương đối dài.

II.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Từ bảng trên chúng tôi nhận thấy nhiệt độ thích hợp cho phản ứng clo hoá là 20°C tới 25°C. Trên cơ sở đó chúng tôi tiến hành khảo sát yếu tố thời gian nhằm tìm ra thời gian thích hợp nhất cho phản ứng. Kết quả được chúng tôi ghi trong bảng 13. Thời gian cho hiệu suất cao nhất từ 90-120 phút với hiệu suất từ 89-91%. Đây là hiệu suất tương đối cao, tận dụng được phần lớn lượng CA, khi thời gian ngắn lượng CA phản ứng qua các sản phẩm trung gian nên sản phẩm TCCA tạo ra chưa được lớn còn khi thời gian đạt 90 phút, phần lớn CA và các sản phẩm trung gian đã chuyển thành TCCA. Ngoài phản ứng tạo ra TCCA có thể có phản ứng phụ phân huỷ TCCA tạo ra những chất khác làm giảm hiệu suất nên khi kéo dài thời gian hiệu suất của phản ứng có xu hướng giảm.

Bảng 17: Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất

TT	CA (g)	Nhiệt độ ($\pm 2^{\circ}\text{C}$)	Thời gian (phút)	Hiệu suất (%)
1	2000	20	0	0
2	2000	20	45	30
3	2000	20	60	78
4	2000	20	80	86
5	2000	20	90	89
6	2000	20	100	90
7	2000	20	120	91
8	2000	20	150	87



Hình 8: Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất phản ứng

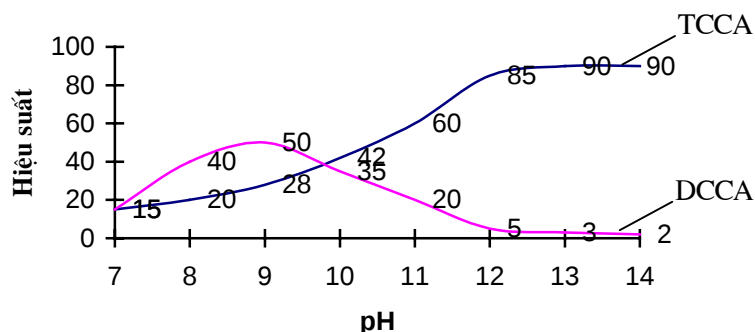
II.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH

pH quyết định phần lớn hiệu suất và loại sản phẩm DCCA hay TCCA. Số liệu trong bảng sau thể hiện khá rõ điều này.

Bảng 17: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phản ứng

PH	7	8	9	10	11	12	13	14
Hiệu suất DCCA (%)	15	40	50	35	20	5	3	2
Hiệu suất TCCA (%)	15	20	28	42	60	85	90	90

Từ bảng số liệu trên, chúng ta có đồ thị quan hệ pH với hiệu suất tạo thành DCCA, TCCA.



Hình 8 : ảnh hưởng pH tới hiệu suất tạo thành DCCA và TCCA

Sở dĩ như vậy vì nó ảnh hưởng tới quá trình chuyển hoá của CA và iso-CA. Ngoài ra, nó còn ảnh hưởng tới quá trình trung hoá ion clorua và tạo tác nhân thế electrophin. Chúng ta thấy pH thích hợp khoảng từ 13- 14 thì hiệu suất phản ứng tạo thành TCCA là lớn nhất. Điều kiện pH tối ưu là 13, hiệu suất phản ứng đạt 90%.

Cũng trên cơ sở khảo sát ảnh hưởng của pH mà chúng tôi thấy có thể điều chỉnh cả thành phần sản phẩm cũng như loại sản phẩm chính là TCCA hay DCCA. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong thực tế sản xuất vì vừa tiết kiệm chi phí, vừa đáp ứng nhu cầu một số đối tượng xử lý môi trường cần DCCA để thay thế TCCA

II.5. Nhận xét

Như vậy qui trình tổng hợp TCCA từ CA trong phòng thí nghiệm với các thông số tối ưu như sau:

- Nhiệt độ phản ứng: 20-25°C
- Thời gian phản ứng: 1,5-2,0 giờ
- Tỷ lệ khối lượng CA:NaOH là 1:1,1, pH thích hợp là 13
- Hiệu suất đạt 90%
- Cấu trúc sản phẩm đã được xác định, chất lượng sản phẩm đạt tiêu chuẩn kỹ thuật (TCCA dạng bột trắng có mùi hắc clo, hàm lượng clo hữu hiệu $\geq 90\%$, pH dung dịch 1%, từ 2,5-3,0, độ ẩm $< 4\%$).

III. KẾT QUẢ MỞ RỘNG QUI MÔ NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP TCCA

III.1. Tổng hợp TCCA trên thiết bị công suất 5kg sản phẩm/giờ

Việc mở rộng quy mô sản xuất TCCA là mục tiêu chính của chúng tôi, từ các kết quả nghiên cứu ở trên chúng tôi đã áp dụng vào thiết bị tổng hợp TCCA với công suất nhỏ 5 kg/giờ. Với hệ thống thiết bị được thiết kế lắp đặt cho sản xuất liên tục, với đầy đủ các thiết bị phụ trợ khác đã giúp chúng tôi thử nghiệm thành công công nghệ tổng hợp TCCA liên tục.

Chúng tôi đã áp dụng các thông số công nghệ thu được ở trên để tiến hành sản xuất kết quả cho thấy hiệu suất tổng hợp trên hệ thiết bị này rất cao.

Kết quả các đợt sản xuất thử được chúng tôi tổng kết ở bảng sau:

Bảng 18: Kết quả áp dụng tổng hợp TCCA mở rộng

TT	CA (kg)	Nhiệt độ (°C)	pH	Tổng thời gian (h)	Hiệu suất (%)
1	10	20	13	3,5	85
2	20	20	13	6,5	85
3	30	20	13	9	87
4	40	20	13	12	88
5	50	20	13	14,5	90
6	70	20	13	19,5	90
Hiệu suất trung bình					87,5

Các kết quả trên cho thấy các thông số tối ưu đã xác định cho qui trình sản xuất TCCA là rất ổn định. Khi tăng hàm lượng nguyên liệu vào và duy trì các thông số này thì hiệu suất quá trình vẫn đạt 90%. Tuy nhiên thời gian bình quân cho một đơn vị sản phẩm giảm đi. Như vậy khi hệ thống làm việc

liên tục thì thời gian tạo sản phẩm sẽ được rút ngắn đi, vì sản xuất càng liên tục càng làm tăng sự tuần hoàn dung dịch phản ứng cũng như sự hấp thụ clo được dễ hơn, tốc độ phản ứng nhanh hơn. Điều này rất có lợi cho sản xuất do tiết kiệm năng lượng, nguyên liệu, hạn chế ô nhiễm môi trường.

III.2. Kết quả thử nghiệm tổng hợp TCCA trên dây chuyền thiết bị 15 kg sản phẩm giờ.

Dựa trên những kết quả đó, chúng tôi đã thiết kế và chế tạo bộ thiết bị sản xuất TCCA liên tục đi từ CA đạt công suất 15kg/h, được lắp đặt và tiến hành sản xuất thử tại Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc. Hệ thiết bị đã chạy ổn định, hiệu suất sản phẩm đạt 85-90%, công suất: 15(kg/h) x24 hx222 ngày = 80 Tấn TCCA/năm.

Kết quả các đợt sản xuất được chúng tôi tổng kết như sau:

Bảng 19: Kết quả sản xuất thử nghiệm TCCA trên dây chuyền 80 tấn/ năm

TT	CA (kg)	Tổng thời gian (h)	Khối lượng sản phẩm thu được (kg)	Hiệu suất (%)
1	50	5	74	85
2	70	6,5	106	89
3	90	8,5	140	91
4	100	10	156	90
5	110	11	173	89
6	120	11,5	188	89
7	130	12	205	91
Tổng	670	64.5	1042	89

Từ kết quả thu được chúng tôi thấy:

+ Hiệu suất trung bình đạt 89%

+ Năng suất trung bình đạt: 16kg TCCA/h

Như vậy với dây chuyền thiết bị liên tục đã rút ngắn thời gian sản xuất trung bình từ 4,0 phút/ 1kg sản phẩm xuống còn 3,7 phút/1kg sản phẩm. Nếu hệ thống chạy liên tục thì có khả năng rút ngắn thời gian trung bình xuống 3,5 phút, và sẽ làm tăng công suất hệ thống lên 20 kg sản phẩm/h. Khi đó công suất của hệ thống thiết bị có thể đạt tới 100 – 120 tấn sản phẩm/năm.

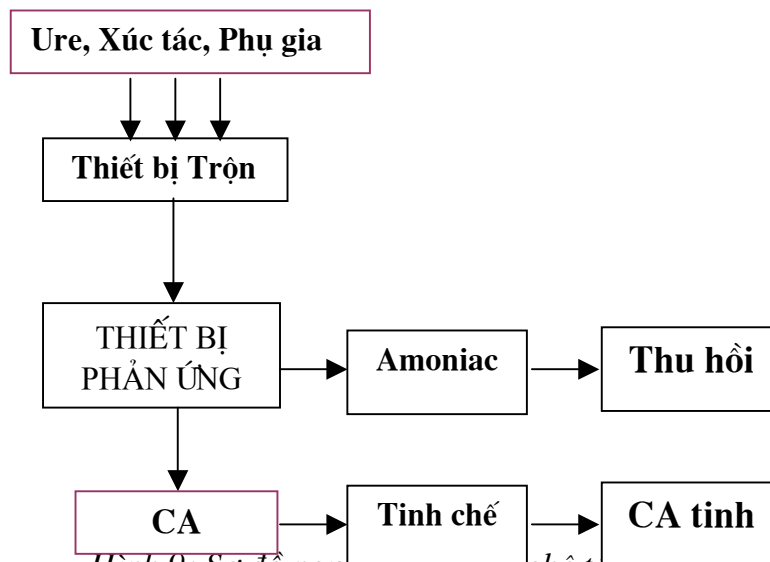
Các chỉ tiêu kinh tế khác được chúng tôi đề cập trong mục tính hiệu quả kinh tế.

Phần 3: CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP TCCA

A. CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP CA

I. Nguyên lý chung của công nghệ

Xuất phát từ các cơ sở khoa học và kết quả thực nghiệm chúng tôi đã rút ra các giai đoạn chính cho quá trình tổng hợp CA từ ure như sau:



Hình 9: Sơ đồ nguyên lý công nghệ tổng hợp CA

II. Các cơ sở khoa học lựa chọn công nghệ liên tục

1. Ưu điểm của công nghệ liên tục so với công nghệ gián đoạn
 - + Hệ thống thiết bị đơn giản, đồng bộ, dễ thao tác, dễ vận hành.
 - + Dễ áp dụng tự động hoá trong toàn bộ hệ thống.
 - + Công nghệ phù hợp với xu thế chung của thời đại.
 - + Chi phí nhân công ít.
 - + Tiết kiệm năng lượng
 - + Hiệu suất cao, chất lượng sản phẩm ổn định.
 - + Hiệu quả kinh tế cao, giá thành sản phẩm hạ.
2. Những điểm yếu của công nghệ liên tục
 - + Trình độ công nhân phải cao.
 - + Các thông số kỹ thuật phải chuẩn xác.
 - + Không thích hợp cho quy mô nhỏ.

III. Quy trình công nghệ tổng hợp CA

Bước 1: Phối trộn nguyên liệu theo tỷ lệ: ure:xúc tác = 1:10⁻⁵

Bước 2: Đưa hỗn hợp vào thiết bị phản ứng đã gia nhiệt sẵn ở nhiệt độ từ 210-260°C. Thực hiện quá trình phản ứng trong thời gian 4 giờ.

Bước 3: Tinh chế CA thô bằng dung môi H₂SO₄ 98% theo tỷ lệ CA/ H₂SO₄ = 1kg/0,8 kg ở nhiệt độ 5°C.

Bước 4: Lọc, sấy sản phẩm và đóng bao.

IV. Thiết bị công nghệ sản xuất liên tục CA

IV.1. Thiết kế chế tạo và lắp đặt dây chuyền thiết bị sản xuất CA

IV.1.1. Thiết kế thiết bị chính

a. Tính toán thiết kế

1- Công suất dây chuyền: 15kg/hx222ngàyx24h= 80 tấn CA/năm.

(Công suất max = 100 tấn/năm)

2 - Lượng nguyên liệu tiêu thụ: 20 kgx24giờx222ngày=107 tấn/năm.

Dung môi tinh chế: 80x0,8=64 tấn H₂SO₄ 98%

3 - Năng lượng tiêu thụ:

+ Điện + hơi : 20kWx24giờx222ngày = 106560kW

+ Nước: 4m³x80 = 320000 m³

4 - Kích thước thiết bị chính

- Chiều dài thiết bị: 9260mm
- Chiều dài ống thiết bị: 8000mm
- Đường kính trong ống: 300mm
- Bề dày thành ống : 5mm
- Chiều ngang : 1300mm
- Chiều cao: 1270mm
- Vật liệu chế tạo: Thép hợp kim SU306 Nhật, CT₃, và các vật liệu cần thiết khác.

IV.1.2. Các thiết bị phụ

- + Thiết bị nạp liệu vít tải, công suất 15-20kg giờ
- + Thiết bị rửa khí
- + Quạt hút khí
- + Hệ thống điều khiển

IV.1.3. Bản vẽ thiết kế (Xem phần phụ lục)

+ Thời gian thực hiện: từ 12/2003-3/2004

IV.2. Lắp đặt

+ Địa điểm lắp đặt tại Xưởng tổng hợp ure – Công ty phân đạm và hoá chất Hà Bắc

IV.3. Vận hành

a. Nguyên tắc hoạt động

Ure + Xúc tác được định lượng chính xác theo tỷ lệ $1:10^{-5}$ được trộn đều sau đó đưa vào thiết bị phản ứng qua vít tiếp liệu. Thiết bị phản ứng được gia nhiệt gián tiếp theo từng vùng 210°C , 220°C , 240°C , 260°C . Khi nguyên liệu được đưa vào trong thiết bị, hỗn hợp hấp thụ nhiệt dẫn đến xảy ra phản ứng ngưng tụ biure, triure, CA theo từng vùng nhiệt độ cụ thể. Quá trình thực hiện phản ứng trong 4 giờ và kết thúc khi sản phẩm thô có hàm lượng CA đạt trên 95% và cũng là lúc hỗn hợp đi hết chiều dài thiết bị ra tới bộ phận thu gom. Tại đó người ta đưa sản phẩm thô vào nghiền nhỏ ở độ mịn 1-4 sau đó cho vào thiết bị tinh chế bằng dung dịch axit sunphuric. Tại thiết bị tinh chế, các tạp chất bị hoà tan vào dung dịch axit, sau đó người ta cho thêm nước rửa loãng axit và kết tủa CA rồi tiến hành lọc, vắt. Sau khi lọc, vắt sản phẩm ẩm được sấy khô ở nhiệt độ $60-80^{\circ}\text{C}$ tới khi hàm ẩm chỉ còn 4%, để nguội, đóng bao.

b. Kết quả vận hành

+ Vận hành không tải hệ thống thiết bị đạt đầy đủ các thông số thiết kế.

+ Vận hành có tải:

- Phần kiểm soát và điều khiển nhiệt: đạt
- Phần cơ khí: đạt
- Các thiết bị phụ: đạt

IV.4. Nhận xét công nghệ thực nghiệm

Qua quá trình nghiên cứu, chế tạo, hoàn thiện và vận hành chúng tôi rút ra một số điểm sau:

Một số điểm mạnh:

- + Mô hình thiết bị đã thể hiện đúng mục đích nghiên cứu
- + Hệ thống hoạt động tốt, an toàn, các thông số đề ra đều đạt chỉ tiêu kỹ thuật, công nghệ.
- + Dễ thao tác, vận hành, điều chỉnh các thông số, máy móc và thiết bị
- + Đã tự động hoá phần nào nên chỉ cần ít công nhân cũng đảm bảo dây chuyền hoạt động sản xuất tốt.

Một số điểm yếu:

- + Đường ống dẫn thoát ammoniac cần chế tạo thêm bộ rửa khí để hạn chế bị kẹt khí.
- + Cần có hệ thống nạp liệu hiện đại, định lượng tự động, băng tải, gầu mức để giảm lao động thủ công.

V. QUI TRÌNH CÔNG NGHỆ TINH CHẾ CA

V.1. Quy trình thực hiện

Bao gồm các bước chính sau:

Bước 1: Định lượng CA và axit theo tỷ lệ 1kgCA/1lit axit cho vào thiết bị tinh chế có gắn máy khuấy đa năng (vừa khuấy vừa nghiền).

Bước 2: Gia nhiệt hỗn hợp tới nhiệt độ 90°C, kết hợp vừa khuấy vừa nghiền trong 2 giờ tới khi hỗn hợp tan hết vào nhau thành một chất lỏng.

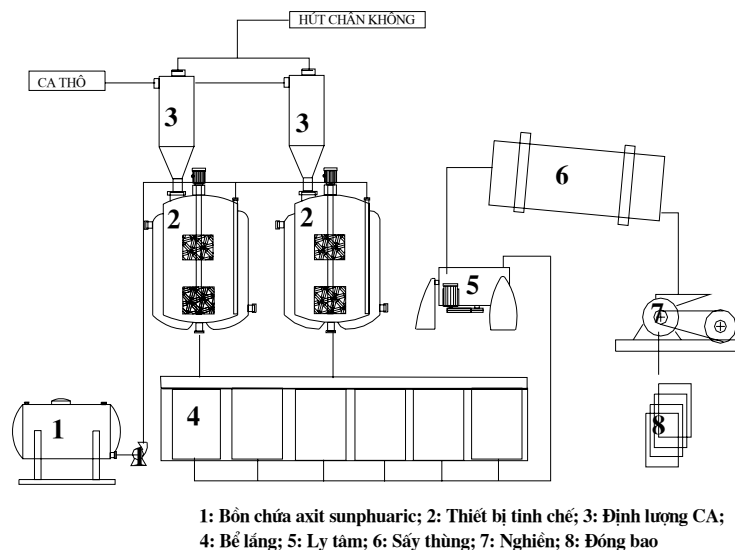
Bước 3: Tháo hỗn hợp ra bể có chứa nước để kết tinh CA.

Bước 4: Bơm dung dịch sang các bể phân ly chờ lắng phân ly.

Bước 5: Sau 8-9 giờ, tiến hành hút phần dịch lỏng để lọc, rửa lần 1 bằng HCl loãng, lần 2,3,4 bằng nước trung tính.

Bước 6: Sấy khô sản phẩm, để nguội, đóng bao.

V.2. Sơ đồ công nghệ tinh chế CA



Hình 10: Dây chuyền tinh chế CA

Nhận xét:

Đã xác định được loại dung môi tinh chế hợp lý, kinh tế nên ít ảnh hưởng nhiều tới giá thành sản phẩm, tăng tính cạnh tranh của sản phẩm.

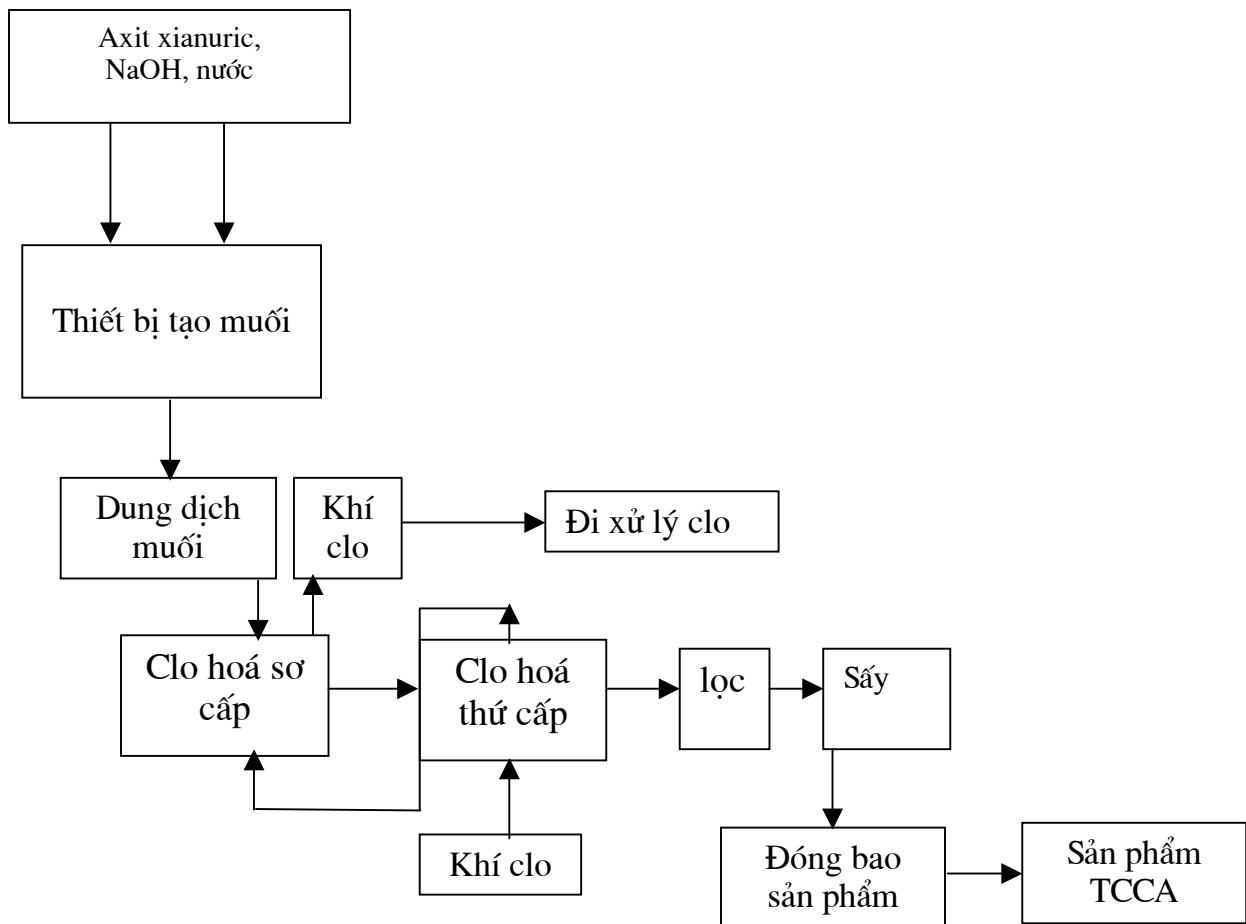
Tạo ra một lượng sản phẩm lớn, có chất lượng cao dùng để sản xuất TCCA.

Chúng tôi đã hoàn thiện quy trình tinh chế CA ở quy mô công nghiệp, với sản phẩm đạt các chỉ tiêu kỹ thuật.

B. CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP TCCA

I. Nguyên lý chung

Từ các kết quả thực nghiệm cứu và triển khai thực nghiệm sản xuất chúng tôi đã hoàn thiện nguyên lý chung sản xuất TCCA từ CA như sau:

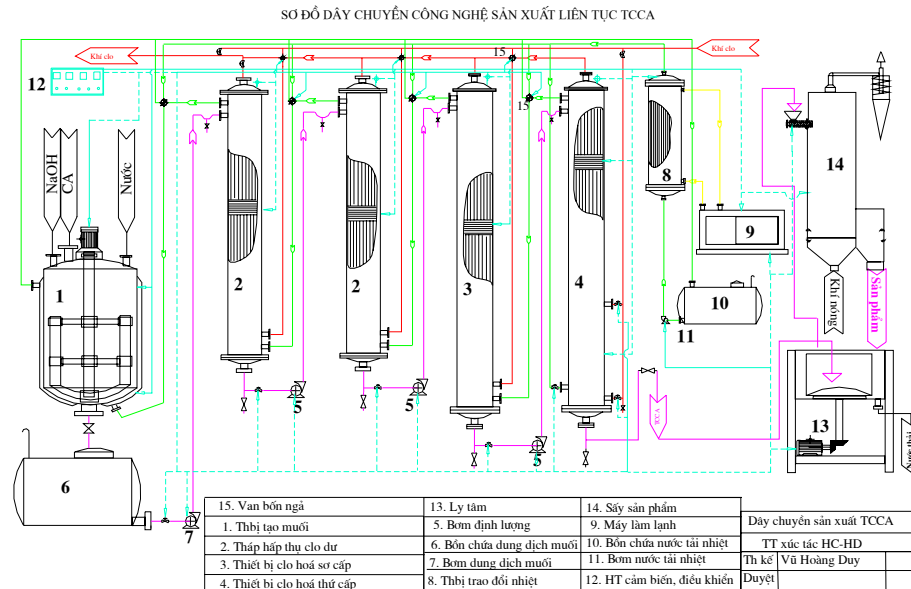


Hình 11: Sơ đồ nguyên lý công nghệ tổng hợp TCCA

Nguyên lý này được áp dụng chung cho các hệ công nghệ khác nhau, các luồng vật chất được vận chuyển cưỡng bức hay không do yếu tố công

nghe quyết định. Việc áp dụng các yếu tố công nghệ vào nguyên lý này sẽ giúp chúng ta có được một hệ thống dây chuyền thiết bị sản xuất TCCA có hiệu suất cao.

II. Sơ đồ dây chuyền công nghệ



Hình 12: Sơ đồ dây chuyền công nghệ sản xuất liên tục TCCA

Hoạt động: Định lượng theo tỷ lệ 1kgCA:1,1kgNaOH:3lit Nước rồi đưa vào thiết bị tạo muối 1. Sau khi hỗn hợp tan hết dung dịch muối đưa sang bồn chứa 6 sau đó được bơm 7 bơm vào thiết bị hấp thụ số 2. Dung dịch muối ở 2 hấp thụ clo dư của quá trình clo hoá sau đó được bơm 5 đưa sang thiết bị clo hoá 3,4. Nước muối tái nhiệt được làm lạnh nhờ thiết bị làm lạnh 9 và trao đổi nhiệt 8 chạy qua hệ thống thiết bị sau đó trở về bồn chứa 10 và nhờ bơm 11 đưa trở lại làm lạnh tuần hoàn cho hệ thống. Tại các thiết bị 3,4 quá trình clo hoá xảy ra khoảng 40-50 phút tới khi pH đạt 4-5 thì kết thúc và tháo sản phẩm đi ly tâm 13 và sấy khô 14.

Toàn bộ quá trình phản ứng được thực hiện trong thời gian 1-2 giờ tùy thuộc vào quá trình kiểm soát các thông số nhiệt động.

III. Quy trình tổng hợp

Quy trình tổng hợp TCCA được thực hiện qua các bước sau:

Bước 1: Điều chế muối xianurate theo tỷ lệ: 1kgCA:1kgNaOH:3lit nước ở nhiệt độ 20-25⁰C.

Bước 2: Thực hiện phản ứng clo hoá nấc 1 trong hai thiết bị hấp thụ clo dư ở nhiệt độ 20⁰C, trong thời gian 30 phút.

Bước 3: Bơm dung dịch từ thiết bị hấp thụ sang thiết bị clo hoá, thực hiện quá trình clo hoá nấc 2,3 ở nhiệt độ 15-20°C. Thực hiện tuần hoàn cưỡng bức bằng bơm trong thời gian 30-45 phút. Kiểm tra pH, nếu pH dung dịch giảm xuống tới 4,5 thì kết thúc phản ứng. Kiểm tra nhiệt độ nếu nhiệt độ >20°C thì tăng tốc độ dòng tác nhân lạnh xuống dưới 20°C.

Bước 4: Lọc sản phẩm bằng máy ly tâm. Sản phẩm được sấy bằng máy sấy đĩa hoặc sấy thùng quay ở nhiệt độ 40-60°C tới độ ẩm <4% thì kết thúc.

Bước 5: Nghiền sản phẩm, đóng bao, bảo quản.

IV. Thiết kế dây chuyền thiết bị sản xuất TCCA

IV.1. Tính toán thiết kế

1- Công suất dây chuyền: $15\text{kg} \times 222\text{ngày} \times 24 = 80$ tấn TCCA/năm.

2 - Lượng nguyên liệu tiêu thụ:

+ Lượng CA: $10\text{ kg} \times 24\text{giờ} \times 222\text{ngày} = 53$ tấn CA/năm.

3 - Năng lượng tiêu thụ:

+ Điện+ hơi: $8\text{kW} \times 24\text{giờ} \times 222\text{ngày} = 42624\text{kW}$

+ Nước: $4.2\text{m}^3/\text{T} \times 80\text{T}/\text{năm} = 336000\text{ m}^3/\text{năm}$

4 - Kích thước các thiết bị chính

- Thiết bị clo hoá:

+ Chiều dài: 4,5 m

+ Đường kính trong: Ø200 mm

+ Bề dày thành: 5 mm

+ Vật liệu chế tạo: Thép không gỉ X18H10T và các vật liệu chịu hoá

chất khác.

- Thiết bị hấp thụ:

+ Chiều dài: 4,2 m

+ Đường kính trong: Ø200 mm

+ Bề dày thành: 5mm

+ Vật liệu chế tạo: Thép không gỉ X18H10T + vật liệu composit, chịu hoá chất, chịu clo khác.

5 - Các thiết bị phụ

+ Máy làm lạnh tuần hoàn.

+ Hệ thống máy bơm nước lạnh và bơm chịu hoá chất .

+ Hệ thống điều khiển, đo nhiệt độ tự động.

+ Các bồn chứa.

- + Máy lọc ly tâm
- + Hệ thống thiết bị sấy sản phẩm
- + v.v...

IV.2. Bản vẽ thiết kế

(Xem phần phụ lục)

IV.3. Lắp đặt

- + Địa điểm lắp đặt tại Xưởng tổng hợp ure – Công ty phân đạm và hoá chất Hà Bắc

IV.4. Vận hành

- + Vận hành không tải hệ thống thiết bị đạt đầy đủ các thông số thiết kế.
- + Vận hành có tải:
 - Phần kiểm soát và điều khiển nhiệt: đạt
 - Phần cơ khí: đạt
 - Các thiết bị phụ: đạt

II.2. Nhận xét công nghệ thực nghiệm

Qua quá trình nghiên cứu, chế tạo, hoàn thiện và vận hành chúng tôi rút ra một số điểm sau:

Một số điểm mạnh:

- + Hệ thống thiết bị đã thể hiện đúng mục đích nghiên cứu và đảm bảo công suất thiết kế.
- + Hệ thống hoạt động tốt, an toàn, các thông số đề ra đều đạt chỉ tiêu kỹ thuật, công nghệ.
- + Dễ thao tác, vận hành, điều chỉnh các thông số, máy móc và thiết bị
- + Cần ít công nhân cũng đảm bảo dây chuyền hoạt động sản xuất tốt.

Một số điểm yếu:

- + Còn một số thao tác thủ công không thích hợp cho điều kiện làm việc thực tế.
- + Hệ thống xử lý khí thải của các quá trình cần hoàn thiện hơn.

C. BẢO QUẢN

I. Bảo quản CA

I.1. Sấy

Sấy sản phẩm sau tinh chế ở nhiệt độ 80⁰C, bằng thiết bị sấy thùng quay, sau đó được nghiền mịn.

I.2. Đóng gói

Đóng gói vào bao bì PP loại 25 kg, 50kg sau đó bọc tiếp bằng bao nilon.

I.3. Bảo quản

Để nơi khô ráo, thoáng, mát, tránh tiếp xúc axit, kiềm.

II. Bào chế và bảo quản TCCA

II.1. Các thông số chỉ tiêu của sấy sản phẩm

1. Nhiệt độ sấy

- Sấy TCCA ở nhiệt độ thấp, thích hợp nhất từ 40-60⁰C, vì sấy ở nhiệt độ cao, và độ ẩm cao sẽ thúc đẩy quá trình phân huỷ sản phẩm làm giảm chất lượng sản phẩm.

- Để tăng tốc độ sấy có thể tăng tốc độ dòng tải nhiệt, hoặc sấy chân không.

2. Độ ẩm

- Độ ẩm sản phẩm sau sấy phải đạt $\leq 1\%$.

3. Độ tan

- TCCA 100% có độ tan trong nước là 1,2% ở 25⁰C. Nếu có hàm lượng tạp chất cao và nhiệt độ cao, độ tan TCCA sẽ thể cao hơn.

4. Màu sắc

- TCCA là một chất bột màu trắng mịn, mùi hắc đặc trưng của clo.

II.2. Bào chế sản phẩm

1. Bào chế sản phẩm dạng viên nén

Chúng tôi đã nghiên cứu bào chế TCCA ở dạng viên, có hàm lượng clo hoạt tính 70%, sản phẩm này chúng tôi đã phân tích và khẳng định đạt yêu cầu chỉ tiêu.

Đơn phối liệu cụ thể như sau:

Đơn cho loại có hàm lượng clo hoạt tính 70%

1. TCCA	82%
2. Phụ gia	16%
3. Chất bảo quản	2%
Đơn cho loại có hàm lượng clo hoạt tính 60%	
1. TCCA	70%
2. Phụ gia	28%
3. Chất bảo quản	2%

Các thành phần trên được trộn đều, ép trên máy ép viên thuốc của ngành dược. Kích thước và trọng lượng viên có thể thay đổi tùy khối lượng và mục đích sử dụng.

Sản phẩm này chúng tôi đã đưa vào thử nghiệm trong nuôi trồng thủy sản và được đánh giá có chất lượng tốt, dễ sử dụng, bảo quản.

II.3. Bảo quản

- Nhiệt độ bảo quản: 25⁰C, nhiệt độ cao sản phẩm dễ phân huỷ
- Môi trường: Khô ráo, thoáng, mát, độ ẩm < 70% là tốt nhất
- Thời gian bảo quản: 1 năm trong điều kiện tốt không làm giảm chất lượng.
- Bao bì: Lớp trong bao PP đục, lớp ngoài bao nilon dùng cho sử dụng trong thời gian từ 3-6 tháng.

Nếu bảo quản lâu, điều kiện không đảm bảo có thể đựng trong thùng nhựa PVC tối màu.

D. CÁC CÔNG NGHỆ XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG

I. Nghiên cứu công nghệ xử lý ammoniac

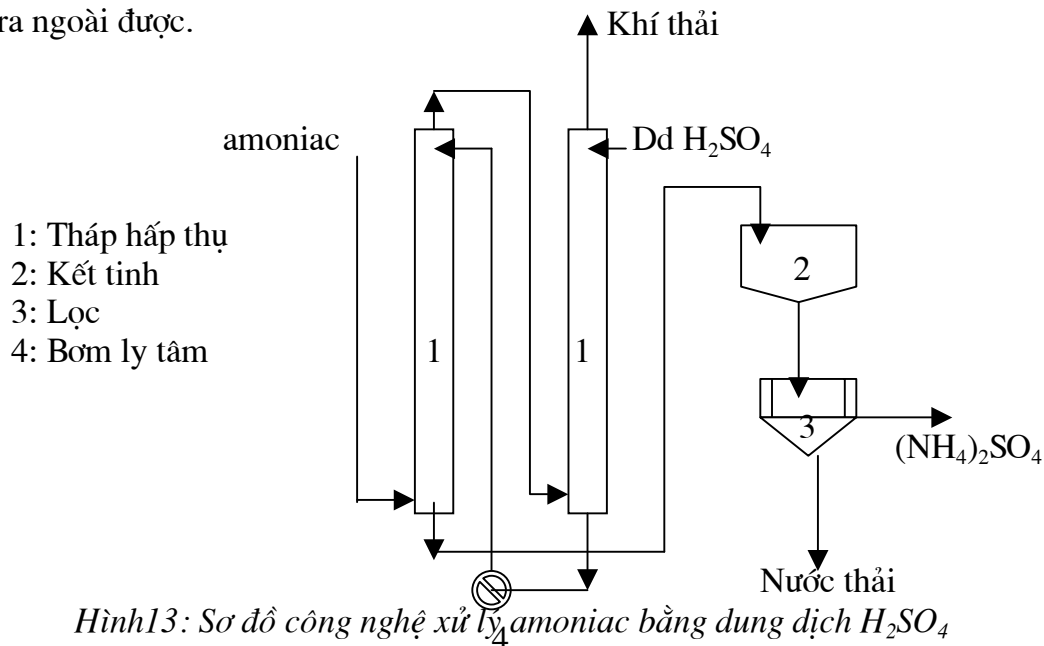
Do quá trình phản ứng tạo CA từ ure sinh khí amoniac gây ảnh hưởng đến môi trường vì vậy việc nghiên cứu các công nghệ xử lý khí thải này là cần thiết.

I.1 Công nghệ xử lý ammoniac bằng dung dịch H₂SO₄ loãng

a. Sơ đồ công nghệ

Hấp thụ amoniac bằng dung dịch dung dịch H₂SO₄ 25-30% sau khi đã dùng trong quá trình tinh chế CA ở nhiệt độ 5-10⁰C cho tới khi bão hoà. Sau đó tiếp tục

hạ nhiệt độ xuống 0-2⁰C để (NH₄)₂SO₄ kết tinh. Tiến hành lọc lấy muối chính là sunphat amon. Nước lọc có hàm lượng (NH₄)₂SO₄ <2%, NH₄OH <1.5% nên có thể thải ra ngoài được.

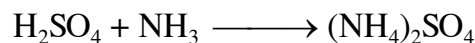


b. Kết quả thí nghiệm

Chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm hấp thụ lượng NH₃ thoát ra với lượng dung dịch H₂SO₄ cần thiết, cũng như xác định các thông số nhiệt độ, thời gian v.v. đảm bảo quá trình đạt hiệu suất cao nhất.

b.1. Dung dịch H₂SO₄ 25% cần cho hấp thụ NH₃ khi sản xuất 1 kg CA

Chúng tôi dùng dung dịch H₂SO₄ 25% để thí nghiệm, với lượng ure dùng ban đầu là 1,34kg khi sản xuất sẽ cho 1 kg CA thô, lượng amoniac thoát ra xấp xỉ 0,34 kg. Về mặt lí thuyết chúng ta có thể tính được lượng dung dịch H₂SO₄ 25% cần thiết để thực hiện quá trình này theo phản ứng:



Tức là cần khoảng **2,38 lit** dung dịch H₂SO₄ 25% cho hấp thụ hết NH₃ để sản xuất ra 1kg CA. Song trong thực tế sẽ không bao giờ đạt như vậy, chúng tôi đã thử nghiệm và cho thấy cần 2,65 lit dung dịch H₂SO₄ 25% cho sản xuất ra 1kg CA ở nhiệt độ hấp thụ là 0-2⁰C.

Với điều kiện đó sau khi chúng tôi kết tinh sản phẩm (NH₄)₂SO₄ thu được 2kg, tức là hiệu suất đạt 87%.

b.2. Nhận xét

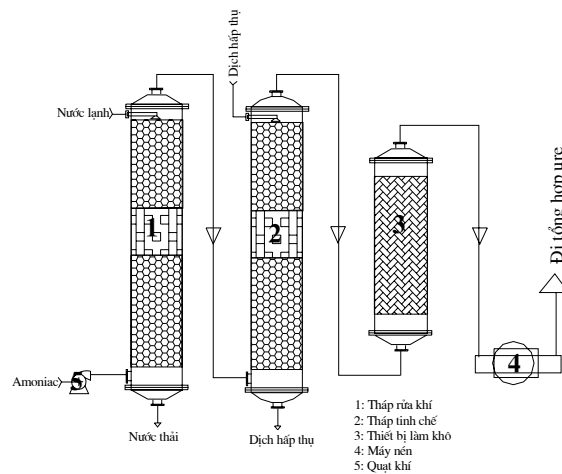
Với quy trình độc lập này cho thấy lượng dung dịch H_2SO_4 dùng khá lớn, điều này cũng không đáng ngại vì trong khâu tinh chế sản phẩm ở trên ta phải dùng 1,0 - 1,5 lit dung dịch H_2SO_4 75% trở lên để tinh chế 1 kg CA thô.

Xét về mặt kinh tế thì giá $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trên thị trường vào khoảng 3000 - 5000 VN đồng/kg nên trừ đi các chi phí khác và bù giá cho H_2SO_4 vẫn có lãi.

Đây là một phương án kết hợp khá hoàn thiện giữa các mục tiêu khác nhau vừa bảo vệ được môi trường, vừa đảm bảo sản xuất kinh doanh thành công.

I.2. Công nghệ tái sử dụng ammoniac cho tổng hợp ure

Chúng tôi đã tham khảo mô hình công nghệ này và nhận thấy nó có thể áp dụng được ở các nhà máy sản xuất ure. Sơ đồ công nghệ được thể hiện như sau:



Hình 14 : Hệ thống tái sử dụng amoniac cho tổng hợp ure

Nhận xét: Hệ thống xử lý ammoniac bằng cách tái sử dụng rất thích hợp cho các nhà máy sản xuất phân ure vì nó đơn giản được rất nhiều, không có khí thải vì thế rất hiệu quả

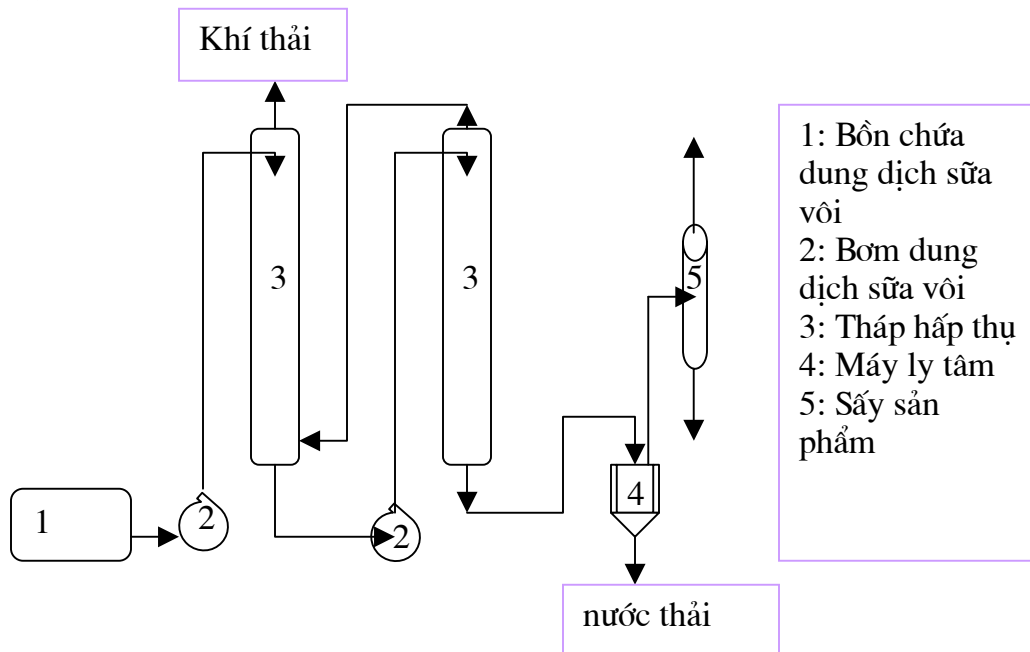
II. Nghiên cứu công nghệ xử lý clo dư và nước thải

II.1. Công nghệ nén hồi lưu khí clo

Khí dư không phải hoàn toàn là clo mà nó bao gồm khá nhiều khí khác chủ yếu bao gồm các khí sau: HCl , NH_4Cl , NCl_3 , CCl_3 , v.v. Vì vậy đòi hỏi phải xử lý và phân tách các khí khác trước khi nén hồi lưu. Theo chúng tôi công nghệ này không thích hợp với điều kiện nước ta do phải đầu tư khá nhiều thiết bị đắt tiền.

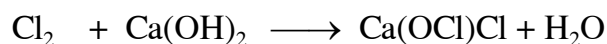
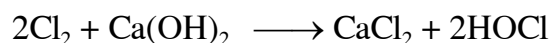
II.2. Hấp thụ bằng dung dịch sữa vôi

Đây là công nghệ được áp dụng rộng rãi ở nhiều nước. Quy trình công nghệ này cụ thể như sau:



Hình 15: Sơ đồ công nghệ xử lý clo dư bằng sữa vôi

Quy trình hoạt động như sau: Dung dịch sữa vôi được bơm toàn hoàn vào thiết bị hấp thụ 3 (được làm lạnh nhờ chất tải nhiệt), tại đây xảy ra phản ứng



Khi nồng độ muối CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ đạt tới bão hoà sẽ kết tinh và lọc tách lấy các muối này dùng cho các ngành khác.

Tính kinh tế của công nghệ: Giá vôi củ trên thị trường thấp (350 đồng/kg) nên rất rẻ. Thiết bị được chế tạo bằng các vật liệu sẵn có, rẻ tiền như PVC, composite. Vì vậy chi phí lắp đặt, đầu tư trang thiết bị thấp rất thích hợp với các doanh nghiệp trong nước.

E. ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ KINH TẾ

I. Xây dựng định mức tiêu hao cho quá trình sản xuất liên tục CA

Chúng tôi đã thống kê toàn bộ các chi phí cần thiết trong quá trình sản xuất thực tế CA tại công ty phân đạm và hoá chất Hà Bắc. Tất cả giá thành chi phí nguyên vật liệu được tính theo giá thị trường ngày 30/6/2004.

Bảng 20 : Định mức tiêu hao cho quá trình sản xuất 1 tấn CA

TT	Chi phí sản xuất	ĐVT	Số lượng	Đơn giá (đồng)	Thành tiền (đồng)
1	Ure	Tấn	1.650	4.200	6.930.000
2	Xúc tác	kg	0.0825	22.000	1.815
3	Điện + hơi	Kw	1.522	1.800	2.739.600
4	Nước công nghiệp	m ³	4.000	400	1.600.000
5	Dung môi tinh chế	kg	800	2.600	2.080.000
6	Chi phí nhân công	người	6	60.000	360.000
7	Tổng (1+2+3+4+6+5)				13.709.600
8	Khấu hao vốn cố định		8% (7)		1.096.768
9	Chi phí bao bì, bảo quản		2%(7)		274.192
10	Chi phí khác		4%(7)		548.384
Tổng chi phí xuất xưởng					15.631.013

Nhận xét:

+ Giá trên chỉ là giá xuất xưởng, chưa tính tới các chi phí khác như chi phí quản lý (5%), chi phí bán hàng (4-5%), thuế VAT, chiết khấu thương mại, hoa hồng..., vì vậy giá thành thực tế chắc chắn cao hơn.

+ Với quy mô nhỏ (13-15 kg sản phẩm/giờ, các chi phí khác cao hơn nhiều chi phí sản xuất lớn. Vì vậy nếu tổ chức sản xuất ở quy mô lớn hơn có thể tiết kiệm được nhiều chi phí hơn từ năng lượng, nước, nhân công, khấu hao thiết bị, nhà xưởng, v.v, nên có thể hạ giá thành xuống khoảng 14.000-15.000 đồng cho 1 kg CA xuất xưởng.

+ Trong quá trình sản xuất, nếu tăng được công suất thiết bị vượt công suất thiết kế cũng có thể hạ giá thành sản phẩm, tăng sức cạnh tranh của sản phẩm.

+ Giá tham khảo CA98% của Trung Quốc 22.000-24.000đồng/kg (chưa tính thuế nhập, chuyên chở).

II. Định mức tiêu hao cho quá trình sản xuất TCCA

Bảng 21 : Định mức chi phí sản xuất 1 tấn TCCA

TT	Tiêu hao sản xuất 1 Tấn sản phẩm TCCA	ĐVT	Số lượng	Đơn giá (đồng)	Thành tiền (đồng)
1	CA 98%	Kg	632	15.631	9.878.792
2	NaOH 40%	Kg	1740	4.400	7.656.000
3	Clo lỏng 99,6%	Kg	1200	4.000	4.800.000
4	Nước công nghiệp	m ³	4000	400	1.600.000
5	Điện	Kw	1200	1.500	1.800.000
6	Chi phí nhân công	người	6	80.000	480.000
7	Tổng (1+2+3+4+5+6)				26.213.528
8	Khấu hao vốn cố định		12% (7)		3.145.623
9	Chi phí bao bì, bảo quản		2 % (7)		524.271
10	Chi phí khác		4% (7)		1.048.541
Tổng chi phí xuất xưởng					30.933.455

Nhận xét:

+ Giá trên chỉ là giá xuất xưởng, không bao gồm các chi phí khác (thuế VAT, quản lý, dịch vụ, v.v.) vì vậy giá sản phẩm bán trên thị trường chắc chắn cao hơn nhiều (trên 40.000 đồng /1kg).

+ Trong quá trình sản xuất có thể tiết kiệm chi phí đầu vào như xút, clo, điện, nước, để hạ giá thành sản phẩm.

+ Có thể tăng năng suất dây chuyền vượt công suất thiết kế để giảm thời gian khấu hao, tiết kiệm chi phí, v.v, làm giảm giá thành sản phẩm.

+ Mở rộng công suất dây chuyền thiết bị trên quy mô lớn để giảm chi phí cố định, nhân lực, phát huy hết công suất các hệ thống thiết bị khác, như vậy cũng có thể hạ giá thành sản phẩm.

+ Trên thị trường hiện nay đang phổ biến hai loại TCCA chính: dạng 100% TCCA có giá từ 70.000 đồng/kg (Trung Quốc) – 120.000 đồng/kg (Tây Ban Nha, Pháp); dạng bào chế 40% TCCA dùng cho nuôi trồng thủy sản có giá từ 35.000 - 45.000đồng/kg(TrungQuốc).

PHẦN 4: PHÂN TÍCH SẢN PHẨM

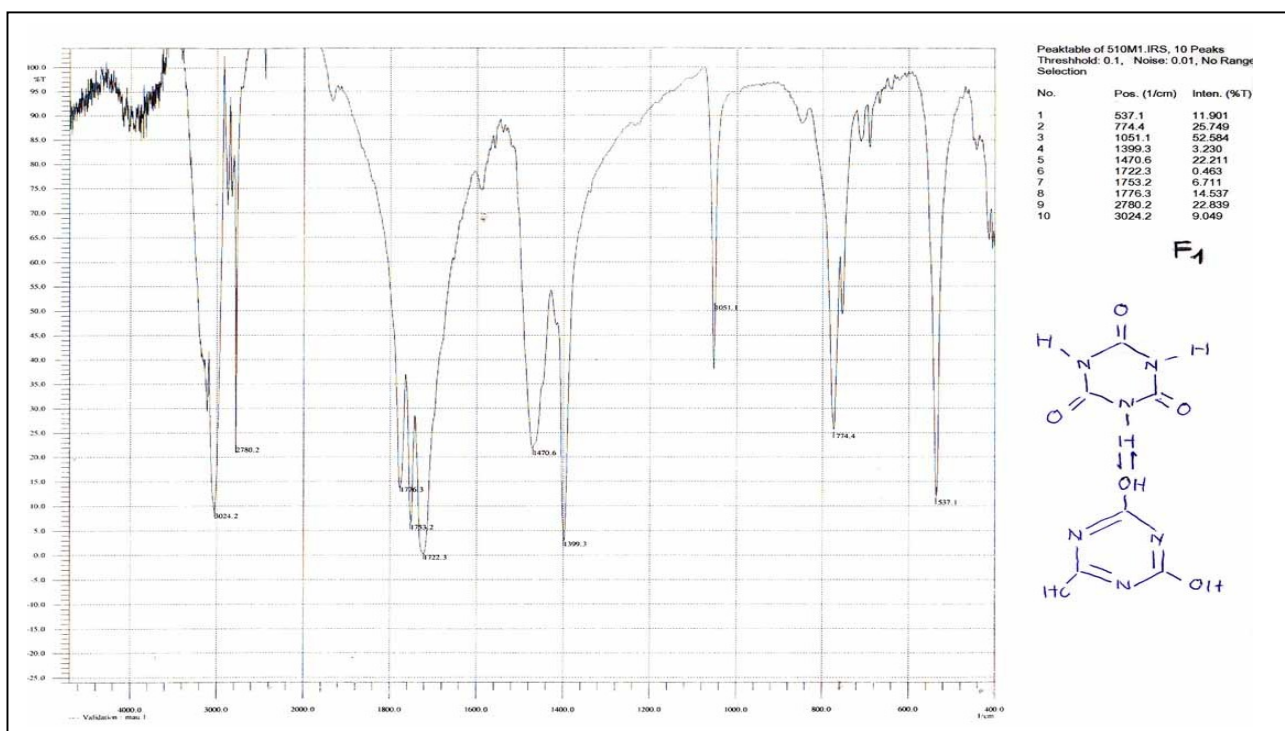
I. Xác định cấu trúc CA

1.1. Tính chất lý học

- Nhiệt độ phân huỷ $>360^{\circ}\text{C}$.
- Khối lượng mol: 129
- Tinh thể hình kim, màu trắng đục.

1.2. Phổ hồng ngoại CA

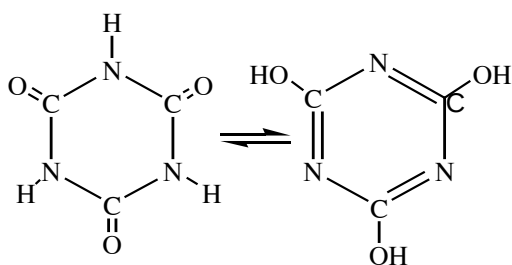
Phổ hồng ngoại: Mẫu rắn CA được ép viên cùng với bột KBr và đo trên máy Nicolet Aratas 360 FTIR trong khoảng bước sóng từ $400 \div 4000\text{ cm}^{-1}$.



Hình 16: Phổ hồng ngoại CA

Trên phổ đồ xuất hiện các pic: $\nu = 807\text{ cm}^{-1}$ là tần số đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm NH, $\nu = 3024\text{ cm}^{-1}$ và 2780 cm^{-1} chân rộng có cường độ mạnh là tần số đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH.

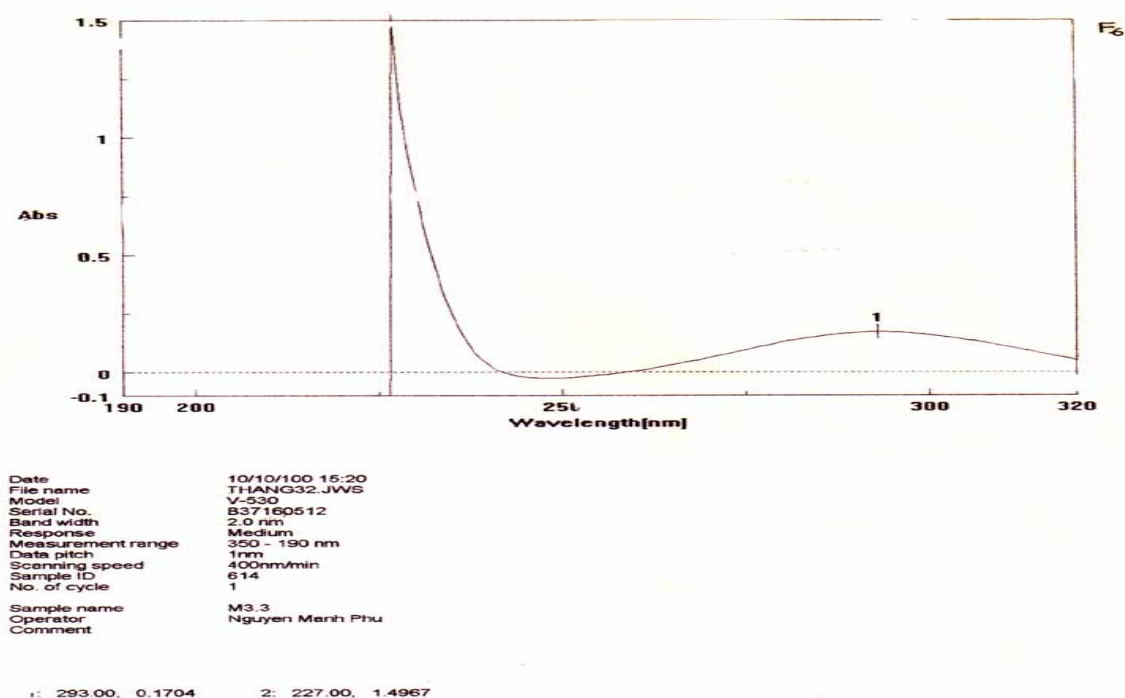
Đồng thời cũng có 3 pic với cường độ lớn ở 1770 cm^{-1} , 1753 cm^{-1} và 1722 cm^{-1} là những tần số đặc trưng cho các dao động hóa trị của nhóm cacbonyl ($\nu_{\text{C=O}}$). Điều này chứng tỏ rằng axit xianuric thu được là một hỗn hợp 2 dạng đồng phân tautomer là enol (II) và xeton (I).



Ngoài ra trên phổ đồ còn xuất hiện các pic ở $\nu = 1470\text{ cm}^{-1}$; 1399 cm^{-1} và 1051 cm^{-1} là tần số đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C=N của vòng thơm, đúng như theo tài liệu về phổ của CA.

1.3. Phổ tử ngoại CA

Xianuric axit cho phổ tử ngoại không được rõ ràng, các phổ đồ thu được chỉ cho một số pic ở bước sóng 280-295 nm, các pic này không rõ ràng điều này cũng đúng như các tài liệu chuẩn đã tham khảo.



Hình 17: Phổ tử ngoại CA

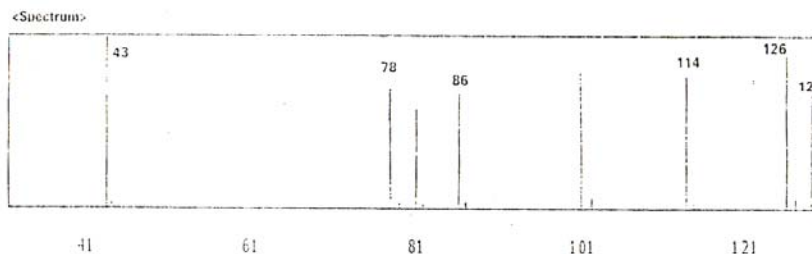
1.4. Phổ khối của CA

Phổ khối của CA chỉ rõ các ion được hình thành khi phân tử CA bị bắn phá đó là các mảnh 126 của $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$, 114 của $\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_3$, 86 của C_2N_3 , 43 của N_3 điều này khẳng định phân tử CA có cấu tạo $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$ đúng như tài liệu tham khảo.

<Compound Information>
 Library: NIST62
 Mol.Wgt.: 129
 Mol.Form.: C₅H₂N₄O₂
 Name: 1,3,5 - triazin - 2,4,6 (1H,2H,3H) - trion.

<Mass Table>

M/Z - Rel. Int (17 Peaks)	
43 - 100,0	101 - 1,9
44 - 1,1	102 - 0,05
78 - 72,0	114 - 75,7
79 - 2,4	115 - 2,5
81 - 54,5	126 - 94,0
82 - 1,8	127 - 3,1
86 - 68,2	129 - 64,8
87 - 1,5	130 - 2,2
100 - 86,0	



Hình 18: Phổ khối của CA

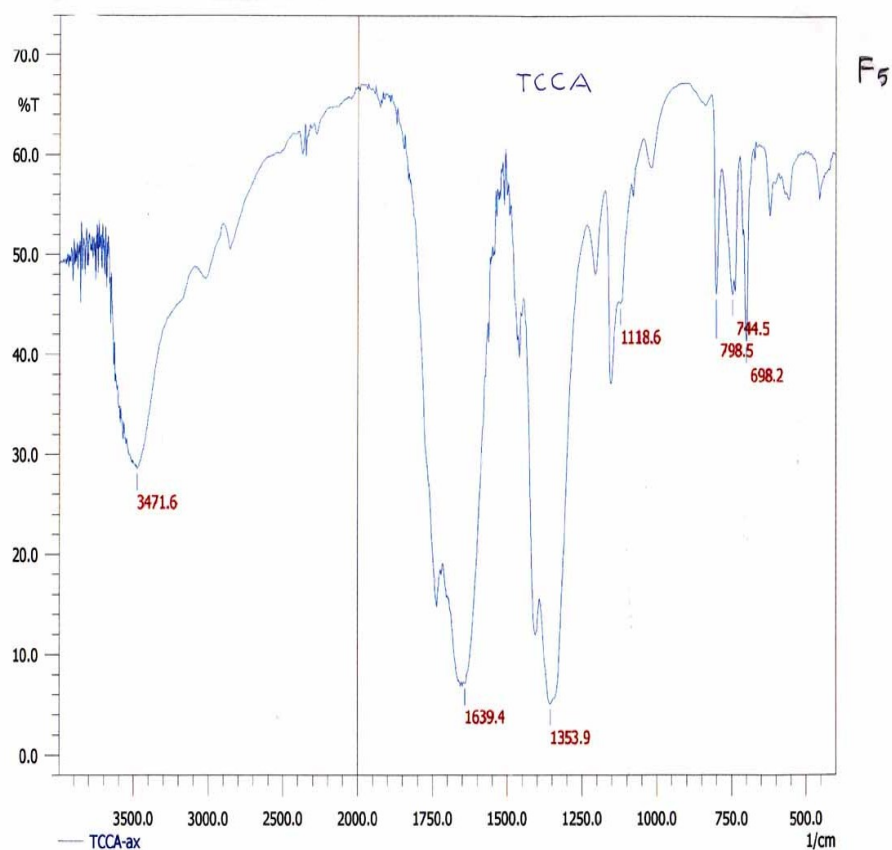
II. Xác định cấu trúc TCCA

II.1. Tính chất lý học

- Nhiệt độ nóng chảy 245-248⁰C.
- Độ tan 1,2g/lit
- pH(1%)=2,7-2,9.
- Dạng bột, màu trắng, hắc mùi clo.

II.2. Phổ hồng ngoại của TCCA

Nhóm cacbonyl ứng với các pic có cường độ mạnh ở khoảng $\nu_{C=O} = 1639,4 \text{ cm}^{-1}$, tương tự như ở CA, các pic ở 1353,9 và 1118,6 cm^{-1} chính là đặc trưng cho dao động biến dạng của các liên kết C-N vòng thơm và liên kết N-Cl được đặc trưng bằng các pic ở 744,5-798,5 cm^{-1} .



Hình 19: Phổ hồng ngoại TCCA

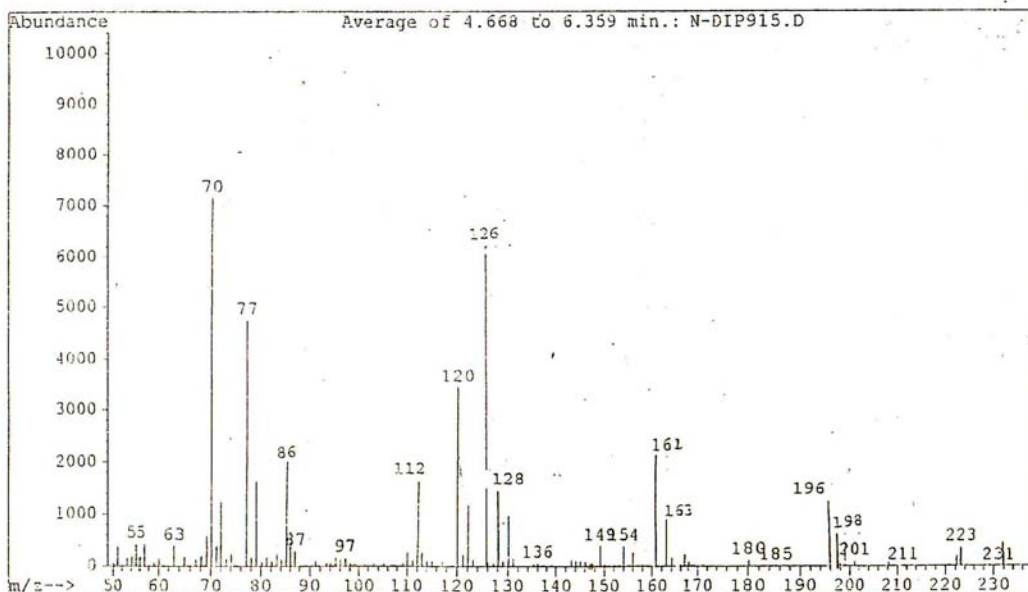
II.3. Phổ tử ngoại

TCCA có cực đại hấp thụ ở 293 nm phù hợp với các tài liệu tham khảo.

II.4. Phổ khối lượng của TCCA.

Phổ khối lượng của TCCA được ghi trên máy phổ khối MS-Engine 5989B-HP của Viện Hoá học- Trung tâm KHTN&CNQG bằng thiết bị đưa mẫu trực tiếp DIP với dung môi n-hexan. Phá mẫu bằng phương pháp va chạm electron, năng lượng va chạm 70eV.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\N-DIP915.D
 Operator : Phong Cau truc, Vien Hoa hoc
 Acquired : 24 Jul 102 2:13 pm using AcqMethod N-DIP
 Instrument : 5989B MS
 Sample Name: TCCA
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Hình 20: Phổ khối lượng TCCA

Trên phổ đồ xuất hiện các pic có giá trị và cường độ ghi ở bảng sau:

Bảng 22 : Các số khối và cường độ tương đối

m/e	I (% so với đỉnh cơ sở)	M/e	I (% so với đỉnh cơ sở)	m/e	I (% so với đỉnh cơ sở)
63	5,6	120	48,4	163	13,6
70	100	126	80,5	196	24,2
77	66,6	128	20,1	198	13,5
86	28,9	149	5,6	223	5,1
87	4,2	154	5,4	231	6,4
112	20,8	161	29,5	232	0,21
				233	7,2

Trên phổ đồ có đỉnh 231 chính là đỉnh của ion phân tử M^+ . Số nguyên tử C trong phân tử TCCA được tính theo tỷ lệ chiều cao vạch phổ là ion M^+ và ion $(M+1)^+$ tính theo công thức sau:

$$N = \frac{h_{(M+1)^+}}{h_{M^+} \cdot 0,011} = \frac{I_{(M+1)^+}}{I_{M^+} \cdot 0,011}$$

Với N là số nguyên tử C trong phân tử

$h_{(M+1)^+}, I_{(M+1)^+}, h_{M^+}, I_{M^+}$ là cường độ pic và xác suất của ion M^+ và ion $(M+1)^+$.

Áp dụng công thức trên chúng tôi tính được số nguyên tử C trong phân tử TCCA đúng như dự đoán.

Tương tự như vậy, dựa vào chiều cao các vạch phổ M^+ và $(M+2)^+$ chúng ta có thể tính được số nguyên tử C trong phân tử.

Dựa vào qui luật nitơ số khối của ion phân tử M^+ là số lẻ (231) nên phân tử có số lẻ nguyên tử nitơ.

Trong phân tử TCCA có liên kết $C=O$ không bị phân cắt trước liên kết bên cạnh -N-Cl do chúng có năng lượng liên kết cao hơn. Vì vậy ion phân tử M^+ có thể bị phân cắt tại liên kết -N-Cl tạo thành các mảnh có số khối 196, 161 và 126. Các ion này cũng xuất hiện trong phổ khối của axit dicloisocyanuric (DCCA).

Từ mảnh ion có số khối 126 với cường độ khá mạnh dưới đây cho ta thấy có thể có hai khả năng phân tách. Từ đỉnh 126 có thể mất N hoặc C để tạo ra mảnh 112 (đồng vị 114) hay có thể mất CN (số khối 26) do phá vỡ vòng triazin tạo ra mảnh có số khối 86 điều này cũng thấy trong phổ khối của axit xianuric.

Sau đó mảnh ion có số khối 86 có thể mất oxi để tạo ra mảnh ion có số khối 70 cường độ rất mạnh. Đỉnh này cũng có thể bắt nguồn từ đỉnh 126 sau khi phân tách nguyên tử C, N và O.

III. Phân tích hàm lượng clo hữu hiệu có trong sản phẩm

Kết quả phân tích hàm lượng clo hữu hiệu có trong sản phẩm đạt trên 90%, điều đó cho thấy trong sản phẩm chủ yếu là TCCA (xem kết quả phân tích).

- Xây dựng phương pháp định lượng CA và TCCA bằng khối phổ:

Đã xây dựng đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính của tỷ lệ diện tích pic cơ bản của CA và TCCA vào lượng mẫu với các phương trình hồi quy tuyến tính tương ứng như sau:

* Đối với CA:	$Y = 529286,7 * X$	$R = 0,9957$
* Đối với TCCA:	$Y = 187,067 * X$	$R = 0,9947$

Dựa vào các phương trình trên có thể định lượng chính xác CA và TCCA trong các mẫu phân tích (xem phụ lục).

IV. Nhận xét

Từ kết quả phân tích sản phẩm thí nghiệm, chúng tôi nhận thấy sản phẩm CA, TCCA hoàn toàn phù hợp với cấu trúc trong các tài liệu tham khảo và các mẫu chuẩn của nước ngoài. Kết quả phân tích hàm lượng Clo hữu hiệu cao ($\geq 90\%$ - Xem phụ lục).

Chúng tôi đã thống kê các chỉ tiêu chất lượng của các nước trong bảng sau để chúng ta tiện so sánh.

Bảng 23 : Các chỉ tiêu chất lượng TCCA của các nước trên thế giới và Việt nam

TT	Tên chỉ tiêu	Hà Lan	Nhật	Trung Quốc	Merk	TCCA sản phẩm của đề tài
1	Clo hữu hiệu	90	91,53	90	91,5	90,1
2	pH(1%) dung dịch	≤ 3	≤ 3	2,7-3,3	$\leq 4,4$	3,0
3	Điểm chảy	245-246	225-230	243-247	246	245-247
4	Độ tan (g/l)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
5	Độ ẩm	≤ 1	0,5	0,5	1	0,5

Phần 5: THỬ NGHIỆM SẢN PHẨM TRONG NUÔI TRỒNG THỦY SẢN

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong hơn một thập niên gần đây, Đảng và Nhà nước đã đặc biệt quan tâm tới ngành thủy sản, bao gồm đánh bắt, chế biến và nuôi trồng. Với chiều dài bờ biển trên 2000 km, cùng với các hệ thống đầm phá, cửa sông, biển kết hợp với điều kiện tự nhiên ưu ái đã thực sự là một môi trường lý tưởng cho nước ta phát triển ngành nuôi trồng thủy sản. Với diện tích nuôi trồng hiện nay trên cả nước vào khoảng trên 700000 ha, ngành nuôi trồng thủy sản trở thành ngành có diện tích canh tác lớn sau ngành lâm nghiệp và nông nghiệp.

Hiện nay ngành nuôi trồng thủy sản đang sử dụng một lượng rất lớn hoá chất dùng để khử trùng môi trường nuôi và phòng dịch bệnh cho các loài nuôi trồng. Trong số các hoá chất đang được sử dụng nhiều trên thị trường là TCCA và DCCA được dùng với hai mục đích chính là khử trùng môi trường nuôi và phòng dịch bệnh.

Chúng tôi đã kết hợp với Viện nghiên cứu và nuôi trồng thủy sản I thực hiện các cuộc thử nghiệm TCCA trong lĩnh vực này để có thể đánh giá một cách khoa học và đầy đủ hơn các tính năng tác dụng của loại chế phẩm này. Đồng thời đây cũng là cơ sở giúp cho các cơ quan chức năng và người sử dụng đánh giá đúng giá trị của chế phẩm TCCA.

II. THỬ NGHIỆM QUY MÔ NHỎ

II.1. Báo cáo đánh giá của Viện thủy sản 1 đã được báo cáo tháng 9 năm 2003 trên hai đối tượng là cá rôphi, trắm cỏ và tôm càng xanh.

Các kết quả đã thực hiện (xem phần phụ lục)

Trên cơ sở hợp tác đánh giá thử nghiệm hoạt tính sinh học sản phẩm TCCA với Viện nghiên cứu và nuôi trồng thủy sản 1 (Viện 1) trong quy mô nhỏ, chúng tôi đã có các báo cáo đánh giá tóm tắt vào tháng 2/2003. Từ kết quả này cho thấy TCCA là loại thuốc có nhiều tính năng ưu việt so với các loại thuốc khác được dùng để phòng trừ bệnh cho cá, tôm. Chúng tôi đã tiếp tục hợp tác với Viện 1 về thử nghiệm hoạt tính TCCA trên diện rộng ở Hải Phòng, Quảng Ninh, Nam Định và một số nơi khác.

Trước hết chúng tôi đề cập tới kết quả đánh giá thử nghiệm TCCA trong diện hẹp của Viện 1. Đây là bản đánh giá khách quan và cùng với các tài liệu sau này là cơ sở để Bộ thủy sản cũng như cục nuôi trồng và bảo vệ nguồn lợi thủy sản cho phép sử dụng rộng rãi loại chế phẩm có chứa hoạt chất TCCA.

Theo kết quả đánh giá sơ bộ chúng tôi chú ý tới một số đặc điểm sau:

- Thuốc TCCA không gây ảnh hưởng đến các yếu tố thủy hoá (pH, oxi hoà tan)

- Tác dụng diệt khuẩn ở nồng độ 0,2-0,4ppm làm giảm đáng kể vi khuẩn gây bệnh nhóm aeromonas spp
- Diệt một số nhuyễn thể là vật chủ trung gian của ký sinh trùng gây bệnh cho tôm cá.
- Không gây ảnh hưởng tới mật độ phù du
- Liều dùng an toàn để diệt trùng ao nuôi là 0,2-0,4ppm. Khi khử trùng có thể dùng nồng độ cao 2-4ppm
- Sản phẩm đang tiếp tục được nghiên cứu hoàn thiện và thử nghiệm diện rộng để sớm có thể đưa ra sử dụng trong thực tế.

II.2. Báo cáo thử nghiệm TCCA trên cá tra trong giai đoạn cá hương và giống tại Viện Thủy sản 1 (tháng 12 năm 2003).

+ LC₅₀ của TCCA với cá tra hương từ 0,4ppm

+ LC₅₀ của TCCA với cá tra giống từ 0,4ppm

Các kết quả khác:

+ TCCA là một hoá chất ít để tồn dư trong môi trường.

+ Nồng độ càng cao, thời gian càng dài thì cá chết càng tăng.

+ Sự oxy hoá của ClO⁻, O, Cl gây ra các phản ứng thay thế clo trong các liên kết amin của phân tử protein chủ yếu ở bộ phận hoo hấp. Quá trình hoá học trên làm phá huỷ mô tế bào bộ phận hô hấp của các loài thủy sinh. Vì vậy đối với nhiều loài sẽ bị chết do quá trình này nên cần đảm bảo dùng đúng nồng độ an toàn.

III. KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM TRÊN QUY MÔ LỚN

Đơn vị phối hợp thực hiện: Viện nghiên cứu và nuôi trồng thủy sản 1- Bộ Thủy sản.

Địa điểm thực hiện: Hải Phòng, Quảng Ninh, Nam Định

Nguồn: Báo cáo năm 2003, 2004 của Viện nghiên cứu và nuôi trồng thủy sản 1.

III.1. Kết quả đánh giá tính sát trùng của TCCA

Dùng TCCA sau 48 giờ, mật độ các vi sinh vật *Staphylococcus*, *Vibrio*, *Fecal coliform*, *Salmonella* đều giảm mạnh. Chẳng hạn như *fecal coliform* giảm còn $< 3,0.10^{-1}$ MPL/ml đối với lô đối chứng là $0,8 - 3,6.10^1$ MPN/ml. Đặc biệt *Vibrio* trong nước biển là vi khuẩn gây hại cho vật nuôi, sau khi dùng TCCA lượng vi khuẩn này cũng giảm đáng kể từ $1,8.10^3$ xuống còn $0,2.10^3$, thậm chí một số ao nuôi không thấy còn *Vibrio*.

Riêng đối với *Salmonella* không phát triển được khi dùng TCCA

(xem bảng 15, 16 báo cáo 2004 – Viện NCNTTSI trong phần phụ lục)

III.2. Kết quả đánh giá môi trường

Các yếu tố thủy lý, thủy hoá trong môi trường cũng giữ vai trò quan trọng trong việc quyết định tới khả năng sinh trưởng và phát triển của vật nuôi. Kết quả đánh giá cho thấy các yếu tố môi trường ít bị biến động mạnh nên rất tốt cho môi trường nuôi.

(xem bảng 17,18 báo cáo 2004 – Viện NCNTTSI trong phần phụ lục)

III.3. Kết quả đánh giá khả năng trị bệnh rận cá của TCCA

Sau khi sử dụng TCCA với liều lượng 0,7ppm (lần 1), 0,8ppm (lần 2), 1,0 ppm (lần 3) thì tỷ lệ rận cá giảm từ 100% xuống còn 15,2%...

Sau khi sử dụng TCCA 12 giờ cá trở lại ăn uống bình thường.

(xem bảng 19, 20 báo cáo 2004 – Viện NCNTTSI trong phần phụ lục)

Như vậy TCCA có thể trị bệnh rận cá, với liều lượng 0,7-1,0ppm, phun từ 2-3 lần. Dựa trên kết quả thí nghiệm LD50 và nồng độ an toàn của TCCA với cá rô phi chúng ta nên dùng ở nồng độ 0,7-0,8ppm để phòng trị bệnh rận cá là tốt nhất. Trước đây khi cá bị bệnh người ta thường dùng Dipterex để trị, mặc dù có hiệu quả nhưng lại ảnh hưởng đến động vật nuôi cũng như con người. TCCA với đặc tính bay hơi nhanh sẽ ít ảnh hưởng đến động vật nuôi và không còn tồn dư khi con người sử dụng, đồng thời trị bệnh không kém Dipterex. Do đó dùng TCCA thay thế Dipterex nói riêng và các hoá chất cấm dùng trong nuôi trồng thủy sản nói riêng là một yêu cầu thực tế.

III.4. Kết luận và đề xuất

a. LC50 của TCCA

- LC50 6, 12, 24, 48, 72, 96h đối với cá tra hương: 1,7; 0,9; 0,77; 0,73; 0,73; 0,73ppm
- LC50 6, 12, 24, 48, 72, 96h đối với cá tra giống: 1,84; 1,03; 0,85; 0,8; 0,8; 0,8ppm
- LC50 6, 12, 24, 48, 72, 96h đối với cá rô phi hương: 2,2; 2,03; 1,87; 1,83; 1,83; 1,83ppm
- LC50 6, 12, 24, 48, 72, 96h đối với cá tra giống: 3,98; 3,33; 3,02; 2,98; 2,98; 2,98ppm

b. Nồng độ an toàn của TCCA

- Cá tra hương: 0,20ppm
- Cá tra giống: 0,21ppm
- Cá rô phi hương: 0,54ppm
- Cá rô phi giống: 0,88ppm
- Tôm post có thể chịu đựng được nồng độ TCCA<1ppm sau 24 giờ chết 53%. Khi sử dụng 5ppm để khử trùng nước ao nuôi cần phải để ít nhất 48 giờ mới thả tôm hoặc bơm nước vào ao đang nuôi tôm.

c. Kết quả đánh giá tồn dư của TCCA trong nước ngọt và nước mặn

TCCA khi đưa vào trong nước ngọt và nước mặn, sau thời gian ngắn 48-96 giờ không để lại tồn dư. Trong nước mặn TCCA giải phóng clo nhanh hơn (sau 3 giờ), nên có khả năng tác dụng diệt khuẩn tức thời mạnh hơn so với nước ngọt. Đồng thời thời gian tồn tại của TCCA trong nước mặn ngắn hơn (48 giờ) so với nước ngọt (96 giờ).

d. Kết quả ảnh hưởng của TCCA dùng trong ao nuôi cá

- Ở nồng độ 0,2-0,4ppm, sau khi phun thuốc xuống ao nuôi cá tra lần 2 vi sinh vật giảm đi đáng kể đặc biệt là vi khuẩn gây bệnh cho cá là nhóm *Aeromonas spp.*
- Động vật đáy: có ảnh hưởng nhất định đến sinh vật đáy đáng chú ý thuốc có tác dụng diệt được một số nhuyễn thể (*Gastropoda*) trong ao là vật chủ trung gian của cá.
- Thực vật phù du: thuốc chưa có ảnh hưởng rõ rệt đến thực vật (tảo đơn bào) phù du trong ao, nhưng ở nồng độ 0,4 thuốc có làm giảm mật độ tảo trong ao.
- Cá nuôi trong ao thí nghiệm sống bình thường, thuốc chưa gây ảnh hưởng đến sức khỏe của chúng.

e. Kết quả dùng TCCA để khử trùng nước ao nuôi tôm

- Với nồng độ 1ppm TCCA tác dụng khử trùng diệt được một số vi sinh vật trong nước. Nồng độ 5-15ppm TCCA có khả năng diệt toàn bộ *Vibrio spp* trong nước. ở nồng độ 5-10ppm TCCA có tác dụng làm giảm vi khuẩn tổng số trong nước 20-24 lần, ở nồng độ 15ppm đã diệt gần hết vi khuẩn trong nước.

Trong nước ao nuôi tôm:

- Sau khi dùng TCCA 48 giờ, các vi sinh vật: *Staphylococcus*, *Vibrio* và *Fecal coliform* đều giảm, đặc biệt là *Staphylococcus* và *Salmonella*.

f. Kết quả thử thuốc TCCA để trị bệnh rận cá (*Caligus sp*) ký sinh trên cá rô phi nuôi trong môi trường nước lợ.

TCCA có hiệu quả trong việc trị bệnh rận cá cho rô phi nuôi nước lợ, với liều lượng 0,7-0,8ppm và phun từ 2-3 lần, mỗi lần cách nhau 3 ngày.

g. Dựa vào các kết quả thử nghiệm trên chúng tôi đề nghị cách sử dụng thuốc TCCA cho nuôi trồng thủy sản như sau:

- Xử lý nguồn nước trước khi nuôi cá, tôm: 3-5g/m³ nước (2,0-3,0 ppm) tiêu diệt các mầm bệnh.
- Xử lý nguồn nước trong khi nuôi cá tôm: 0,2-0,5g/m³ nước (0,2-0,5ppm) tiêu diệt và hạn chế các mầm bệnh phát triển.
- Phòng trị bệnh ngoại ký sinh cho cá: phun xuống ao liều lượng 0,5-0,8g/m³ nước (0,5-0,8ppm) 2 lần, mỗi lần cách nhau 3 ngày.

PHẦN 6: ĐỀ ÁN SẢN XUẤT 500 TẤN TCCA/NĂM

I. TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ ÁN

- Do nhu cầu hiện nay của thị trường cần một lượng rất lớn TCCA. Thị trường tiêu thụ nhiều nhất là nuôi trồng thủy sản, hiện nay thị trường này cần từ 1500-2000 tấn TCCA/năm dùng để xử lý môi trường và phòng trừ dịch bệnh cho nuôi tôm, cá. Song vì chưa sản xuất được trong nước nên phải nhập ngoại dẫn đến giá thành cao, không đáp ứng kịp thời mùa vụ nuôi thả nên người sử dụng phải dùng thay thế bằng các sản phẩm khác.

- Viện Hóa học Công nghiệp là một Viện nghiên cứu triển khai công nghệ Hoá học, không những chỉ nghiên cứu và hoàn thiện các công nghệ mới mà còn liên doanh liên kết với các doanh nghiệp khác để tạo ra sản phẩm phục vụ cuộc sống.

- Nguồn nguyên liệu trong nước, sẵn có rẻ tiền nên giá thành sản phẩm TCCA thấp hơn sản phẩm cùng loại của nước ngoài.

- Hoàn thiện công nghệ và chuyển giao công nghệ cho các cơ sở có khả năng và nhu cầu sản xuất TCCA.

II. MỤC TIÊU, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG ÁN TRIỂN KHAI ĐỀ ÁN

II.1. Mục tiêu

Mục tiêu trước mắt

- Thiết kế, chế tạo và lắp đặt hoàn thiện dây chuyền công nghệ sản xuất 500 tấn/năm.

- Tổ chức sản xuất để có sản phẩm kịp thời đáp ứng nhu cầu thị trường.

Mục tiêu lâu dài

- Tiếp tục hoàn thiện công nghệ, mở rộng sản xuất, cải tiến công nghệ hiện có và cung ứng sản phẩm đáp ứng cho thị trường.

Mục tiêu công nghệ

1) Công nghệ

- Hợp tác trao đổi công nghệ sản xuất TCCA với CHLB Nga, Đức, Pháp, Trung Quốc.

- Thiết kế, chế tạo, lắp đặt hệ thống thiết bị cho dây chuyền sản xuất 500tấn TCCA/năm.

- Tổ chức quản lý sản xuất, tiêu thụ sản phẩm, thu hồi vốn đầu tư đảm bảo kết quả sản xuất kinh doanh đạt hiệu quả cao.

2) Lựa chọn công nghệ

- Lựa chọn công nghệ tiên tiến trên thế giới đó là công nghệ liên tục.

II.2. Các vấn đề thực hiện đề án

1) Công nghệ

- Làm chủ công nghệ đã lựa chọn áp dụng, tích cực cải tiến sáng tạo công nghệ để dây chuyền công nghệ hoạt động đạt hiệu quả cao.

2) Kỹ thuật

- Khẳng định và làm chủ các thông số kỹ thuật công nghệ đảm bảo sản xuất an toàn và có năng suất cao.

3) Sản phẩm

Dây chuyền đạt và vượt công suất thiết kế.

Sản phẩm đạt các chỉ tiêu kỹ thuật.

4) Quy mô đề án

Xây dựng và lắp đặt hoàn thiện một dây chuyền thiết bị công suất 500 tấn TCCA/năm, thực hiện trong 5 năm 2005-2010.

5) Chủng loại sản phẩm:

Dạng bột đóng bao 25kg, 10kg, 5kg, 1kg.

Dạng viên nén 200g, 500g, 1000g

6) Khối lượng sản phẩm

Năm	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Sản lượng (tấn)	150	400	500	550	600	650

II.3. Nội dung

A. Các vấn đề chính

1) Xây dựng dây chuyền sản xuất TCCA công suất 500 tấn/năm (thực hiện từ 2005-2006)

a) Thiết kế chế tạo hệ thống sản xuất axit xianuric từ ure.

b) Thiết kế, chế tạo hệ thống thiết bị sản xuất TCCA từ axit xianuric với clo và kiềm.

c) Thiết kế, chế tạo hệ thống xử lý chất thải.

d) Tổ chức chạy thử và sản xuất thử 100 tấn TCCA.

2) Tổ chức sản xuất (thực hiện từ 2006-2010)

Sản xuất trên dây chuyền đạt công suất thiết kế 500 tấn/năm.

Nâng cao năng suất, đưa công suất dây chuyền vượt mức thiết kế đạt 600-650 tấn/năm.

B. Các bước công việc cần thực hiện để giải quyết vấn đề đặt ra

1) Tham quan, tư vấn công nghệ của các nước tiên tiến trên thế giới.

2) Thiết kế, chế tạo các thiết bị phục vụ cho lắp đặt dây chuyền sản xuất 500 tấn TCCA/năm.

3) Lắp đặt hệ thống thiết bị cho dây chuyền sản xuất TCCA.

4) Chạy thử, hiệu chỉnh các thông số kỹ thuật, ổn định công nghệ.

5) Sản xuất thử nghiệm 100 tấn TCCA.

- 6) Tổ chức sản xuất trên dây chuyền công nghệ 500 tấn
- 7) Đưa sản phẩm vào tiêu thụ.

C. Tổ chức và quản lý đề án

- + Thành lập ban quản lý đề án
- + Tổ chức triển khai xây dựng và lắp đặt thiết bị.
- + Tổ chức cơ cấu nhân sự.
- + Tổ chức sản xuất
- + Tổ chức tiêu thụ sản phẩm

III. PHƯƠNG ÁN TRIỂN KHAI

III.1. Phương án tổ chức quản lý đề án

- + Thành lập cơ cấu nhân sự quản lý hành chính của đề án
 Bao gồm: Cơ quan chủ trì đề án - Viện Hoá học Công nghiệp
 Chủ nhiệm đề án, các phó chủ nhiệm phụ trách tài chính, công nghệ, xây dựng cơ sở hạ tầng, thị trường, vốn, v.v.
- + Thành lập các phòng ban chức năng.

III.2. Phương án triển khai xây dựng và lắp đặt thiết bị

- + Thành lập ban quản lý khoa học và công nghệ để tổ chức lựa chọn, thiết kế, chế tạo và lắp đặt thiết bị.
- + Lập ban kiến thiết cơ sở hạ tầng để xây dựng mặt bằng nhà xưởng, điện, nước và các công trình khác.
- Tổ chức sản xuất
 - + Lập các bộ phận quản lý sản xuất: quản đốc, kế toán, kho, KCS, v.v
 - + Phân bổ nhân công.
 - + Tổ chức điều độ giờ làm.

IV. CÁC ĐIỀU KIỆN THỰC HIỆN

IV.1. Địa điểm thực hiện đề án

* Địa điểm cụ thể: Tổ chức xây dựng nhà xưởng và lắp đặt thiết bị, sản xuất tại Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc.

* Thuận lợi:

- Kết hợp nghiên cứu và triển khai sản xuất.
- Nguồn nhân lực đảm bảo trình độ có sẵn.
- Mặt bằng, nhà xưởng có sẵn, không phải thuê ngoài.
- Quản lý trực tiếp, chi phí đi lại, công tác phí giảm.
- Giảm chi phí vận chuyển nguyên vật liệu, đầu tư kho bãi, xe, v.v.
- Tận dụng tốt các cơ sở vật chất sẵn có phục vụ cho xử lý chất thải, môi trường

* Hạn chế của nơi chọn địa điểm thực hiện đề án:

Nhà xưởng: Kết cấu nhà phải được chống ăn mòn do bị khí clo ăn mòn.

Mặt bằng hiện có: 1000 m²

Dự kiến cải tạo, mở rộng: Thay thế, bọc lót các kết cấu kim loại bằng bê tông hoặc vật liệu chịu được ăn mòn clo.

IV.2. Môi trường

Do công nghệ có tính tới tận thu các sản phẩm phụ nên các chất thải được xử lý hầu như triệt để không đáng lo ngại.

IV.3. Vật tư, thiết bị chủ yếu đảm bảo cho đề án thực hiện

Một số vật liệu, thiết bị đặc chủng phải nhập ngoại còn các bộ phận khác được gia công bằng vật liệu có sẵn trong nước.

IV.4. Nhân lực triển khai đề án

Tổ chức cơ cấu nhân sự

- + Phân bổ và ổn định cơ cấu các bộ phận chức năng
- + Tổ chức tuyển dụng và đào tạo nhân lực
- * Số cán bộ KHCN đúng chuyên môn: 20 người
- * Số kỹ thuật viên và công nhân lành nghề: 30 người
- * Nhu cầu đào tạo phục vụ đề án:
cán bộ: 02, kỹ thuật viên: 6, công nhân: 14.

V. PHƯƠNG ÁN TÀI CHÍNH

- Tổng kinh phí đầu tư cần thiết triển khai đề án

- + Vốn lưu động: 3.236.688.000 đồng
- + Vốn cố định: 12.152.300.000 đồng

+ Ngoài vốn Tự có, Nhà nước hỗ trợ, Viện sẽ vay tín dụng ưu đãi hoặc kêu gọi các cổ đông để đầu tư đảm bảo đề án đủ kinh phí triển khai hoạt động và sản xuất kinh doanh có lãi.

- Dự tính giá thành sản phẩm theo từng chủng loại, thời gian thu hồi vốn:

Giá sản phẩm bao 25kg: 950.000đồng

Giá sản phẩm bao 10kg: 380.000 đồng

Giá sản phẩm bao 5kg: 190.000 đồng

Giá sản phẩm bao 1kg: 40.000 đồng

Giá sản phẩm bán buôn thấp nhất 32.000.000 đ/tấn.

Thời gian thu hồi vốn: $\geq 2,7$ năm

Các số liệu cụ thể của phương án tài chính được trình bày tại các bảng 1-5 và các phụ lục 1-7.

VI. PHƯƠNG ÁN TIÊU THỤ SẢN PHẨM, QUẢNG BÁ CÔNG NGHỆ

(để thị trường hàng hoá kết quả đề án, giải trình và làm rõ thêm cho các bảng tính toán và phụ lục kèm theo (bảng 3-5, phụ lục 9))

+ Thành lập các bộ phận quản lý kinh doanh như: kinh doanh, thị trường, tài chính, v.v.

+ Xây dựng mạng lưới tiêu thụ: văn phòng đại diện, đại lý, người bán buôn ở các địa phương.

- Giá sản phẩm dự kiến:

Dự kiến giá bán buôn sản phẩm như sau:

Giá sàn: 35.000.000đ/tấn

Giá trần: 50.000.000đ/tấn

- Các đơn đặt hàng hoặc hợp đồng mua sản phẩm đề án, các phương thức hỗ trợ tiêu thụ sản phẩm đề án.

Hiện nay có 4 đơn vị chính thức ký kết hợp đồng tiêu thụ sản phẩm và sẵn sàng ứng trước tiền để Viện làm vốn tổ chức mở rộng sản xuất (xem phần sau phụ lục).

- Khả năng tham gia của các cơ quan tiếp nhận sản phẩm vào quá trình thực hiện đề án (về tài chính, nhân lực, vật lực, khả năng phối hợp thực hiện):
- Hiện nay hai đơn vị Nhà nước trực thuộc Tổng công ty Hoá chất Việt Nam sẵn sàng đứng ra tiếp nhận sản phẩm của đề án là Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc và Công ty Hoá chất Việt Trì. Hai Công ty này hoàn toàn có đủ năng lực tiếp nhận đề án để tổ chức triển khai sản xuất.

VII. SẢN PHẨM CỦA ĐỀ ÁN

- 1) 01 Dây chuyền công nghệ sản xuất TCCA 500 tấn/năm
- 2) 100 tấn TCCA thương phẩm trong năm 2005
- 3) Các năm sau bình quân 500 tấn/năm.

VIII. PHƯƠNG ÁN PHÁT TRIỂN SAU KHI KẾT THÚC ĐỀ ÁN

- Tiếp tục tổ chức sản xuất kinh doanh đảm bảo có lãi để thu hồi vốn hoàn trả cho Nhà nước sau khi đề án kết thúc.

- Viện có chủ trương mở rộng công suất dây chuyền lên 1.000 tấn/năm bằng các hình thức huy động vốn khác nhau.
- Chuyển giao công nghệ cho các doanh nghiệp có nhu cầu.

IX. PHÂN TÍCH TÀI CHÍNH ĐỀ ÁN

Bảng 7.1- Tổng kinh phí đầu tư cần thiết để triển khai đề án

TT	Nguồn vốn	Tổng cộng (triệu đồng)	Trong đó						
			Vốn cố định			Vốn lưu động *			
			Thiết bị máy móc	Hoàn thiện công nghệ	Nhà xưởng	Lương thuê khoán	Nguyên vật liệu, năng lượng	Khấu hao thiết bị nhà xưởng đã có thuê thiết bị	Khác (công tác phí, quản lý phí, kiểm tra, nghiệm thu.....)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Ngân sách sự nghiệp khoa học	3.000.400	1,700,000.0	450.000.0	0.0	150.400	400.000.0	0	150.000.0
	Tỷ lệ %								
2	Vốn vay tín dụng	9.672.020	1.963.600	778.000	0	831.200	920.500	0	305.970
	Tỷ lệ %								
3	Vốn tự có	1.181.500	527.500.0	0.0	654.000	0	0	0	0
	Tỷ lệ %								
4	Nguồn vốn khác								
	Tỷ lệ %								
	Tổng số	12.293.120	4.191.100	1.228.000	654.000	981.600	1.320.500		455.970

Bảng 2- Tổng chi phí và giá thành sản phẩm (trong thời gian thực hiện dự án)

TT	Nội dung	Tổng số chi phí (1000 đ)	Trong đó theo sản phẩm			Ghi chú
1	2	3	4	5	6	7
A	Tổng chi phí sản xuất					
1	Nguyên vật liệu, bao bì	1.320.500				Phụ lục 1
2	Điện nước, xăng dầu	462.050				Phụ lục 2
3	Lương, phụ cấp, bảo hiểm xã hội + thuê khoán chuyên môn	196.320				Phụ lục 6
4	Sửa chữa bảo trì thiết bị	34.000				Phụ lục 7
5	Chi phí quản lý (5%)	40.000				Phụ lục 7
B	Chi phí gián tiếp và khấu hao tài sản cố định					
7	Khấu hao thiết bị					Phụ lục 3
	Khấu hao thiết bị cũ	46.350				
	Khấu hao thiết bị mới	233.493,3				
	Thuê thiết bị (nếu có)					
8	Khấu hao nhà xưởng					Phụ lục 5
	Khấu hao nhà xưởng cũ	24.700				
	Khấu hao nhà xưởng mới	25.880				
9	Phân bổ chi phí hoàn thiện công nghệ	12.280.0				Phụ lục 4
10	Tiếp thị, quảng cáo, khác (5%)	70.000.0				Phụ lục 7
	Tổng chi phí sản xuất (A+B):	2.465.573,3				
	Giá thành 1 đơn vị sản phẩm:	24.7				

(Tất cả các số liệu trên được tính cho chi phí 100 tấn sản phẩm)

Bảng 7.3- Tổng doanh thu (cho 100 tấn sản phẩm)

TT	Tên sản phẩm	Đvđ	Số lượng	Đơn giá (1000 đ)	Thành tiền (1000đ)
1	2	3	4	5	6
1	TCCA	Tấn	100	40.000	4.000.000

Bảng 7.4- Tổng doanh thu (cho 1 năm đạt 100% công suất)

TT	Tên sản phẩm	Đvđ	Số lượng	Đơn giá (1000 đ)	Thành tiền (1000đ)
1	2	3	4	5	6
1	TCCA	Tấn	500	40.000	20.000.000

Bảng 7.5- Tính toán hiệu quả kinh tế (cho 1 năm đạt 100% công suất)

TT	Nội dung	Thành tiền (1.000đ)
1	2	3
1	Tổng vốn đầu tư cho đề án	12.946.000
2	Tổng chi phí cho một năm	12.327.866,7
3	Tổng doanh thu trong một năm	20.000.000
4	Lãi gộp (3)-(2)	7.672.133,3
5	Lãi ròng: (4)-(thuế 5%+lãi vay 8,4% năm)	5.973.169,3
6	Khấu hao thiết bị, XD CB và chi phí hoàn thiện công nghệ trong 1 năm	579.588
7	Thời gian thu hồi vốn $T(\text{năm}) = 1/(5+6)$	2,7

X. HIỆU QUẢ KINH TẾ- XÃ HỘI

X.1.. Hiệu quả kinh tế

- Kết quả đạt được của đề án sẽ làm giảm giá thành TCCA và đáp ứng được nhu cầu tiêu thụ trên thị trường. Hiện nay giá trên thị trường loại sản phẩm này là 120.000 đ/kg (Pháp, Tây Ban Nha), 70.000đ/kg (Trung Quốc). Giá các loại chế phẩm được bào chế có hàm lượng TCCA 40-50% của Trung Quốc loại III, II trên thị trường trong khoảng 38.000-45.000đ/kg.

- Khả năng tiêu thụ sản phẩm TCCA trên thị trường trong nước là lớn, vì vậy đề án triển khai thành công sẽ đáp ứng phần nào thị trường đồng thời đề án cũng mang lại một nguồn thu không nhỏ cho Viện. Như vậy có thể nói chắc chắn rằng đề án sẽ thành công và hoàn toàn có đủ khả năng thu hồi vốn hoàn trả cho Nhà nước.

X.2. Hiệu quả xã hội

- Đưa TCCA vào sử dụng kịp thời giúp người nuôi trồng thủy sản chủ động phòng trừ dịch bệnh và làm vệ sinh ao hồ tốt hơn. Từ đó ngăn ngừa dịch bệnh, giảm bệnh tật, tăng năng suất nuôi trồng.

- Cung ứng một lượng đáng kể hoá chất xử lý nước, môi trường cho công nghiệp và phục vụ đời sống.

- Kết hợp hài hoà các nguồn nguyên liệu trong nước, thúc đẩy khả năng sản xuất cho ngành hoá chất cơ bản.

- Với đề án này thành công đã chứng tỏ chủ trương của Nhà nước đưa khoa học vào phục vụ cuộc sống là hoàn toàn thiết thực và đúng hướng.

XI. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ CHO ĐỀ ÁN

XI.1. Kết luận

Sự kết hợp các nguồn nguyên liệu rẻ, sẵn có trong nước với nghiên cứu ứng dụng khoa học công nghệ nhằm tạo ra các sản phẩm mới đáp ứng nhu cầu thiết thực của cuộc sống là một thành công của nền khoa học nước nhà. Với khả năng và kinh nghiệm chuyên sâu trong lĩnh vực áp dụng khoa học công nghệ vào phục vụ cuộc sống điều đó đã chứng minh đề án này của VHHCN là hoàn toàn có tính khả thi.

XI.2. Kiến nghị

Viện Hoá học Công nghiệp kiến nghị với Nhà nước cho phép Viện được triển khai đề án với các nội dung đã trình bày ở trên.

Viện cũng kiến nghị với Nhà nước có các chính sách bảo hộ sản phẩm hàng hóa được sản xuất từ KH&CN trong nước.

Trong hoàn cảnh của Viện về mặt kinh phí, Viện kiến nghị với Nhà nước cho phép Viện được áp dụng các hình thức huy động vốn khác nhau đảm bảo nguồn kinh phí cho triển khai và thực hiện sản xuất.

Phần 7: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

I. KẾT LUẬN

Trong thời gian thực hiện đề tài, Viện Hoá học Công nghiệp đã thực hiện được các kết quả sau:

- 1- Đã xây dựng được quá trình công nghệ sản xuất TCCA liên tục từ CA và Clo với các thông số kỹ thuật chủ yếu sau:
 - Nhiệt độ: $20-25^{\circ}\text{C}$
 - Thời gian: 1,5-2,0 giờ
 - Tỷ lệ CA : NaOH là 1:1,1
 - pH thích hợp: 13
 - Hiệu suất: 90%
- 2- Đã thiết kế chế tạo và lắp đặt hoàn chỉnh dây chuyền sản xuất TCCA tới Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc, công suất 80 tấn/năm và có thể nâng cao công suất đạt 100-120 tấn/năm.
- 3- Đã xây dựng được quá trình công nghệ sản xuất CA liên tục từ Ure làm nguyên liệu sản xuất TCCA với các thông số kỹ thuật chủ yếu sau:
 - Nhiệt độ: $210-260^{\circ}\text{C}$
 - Xúc tác: $\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$ với tỷ lệ Ure:xúc tác = $1:10^{-5}$
 - Thời gian: 4 giờ
 - Hiệu suất: 90%
- 4- Đã thiết kế chế tạo và lắp đặt hoàn chỉnh dây chuyền thiết bị sản xuất CA liên tục tại Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc, công suất 80-100 tấn/năm
- 5- Đã sản xuất thử nghiệm tổng cộng 4 tấn CA đạt tiêu chuẩn kỹ thuật. Đã sản xuất 2 tấn TCCA đạt tiêu chuẩn kỹ thuật, trong đó có 1500 kg dạng bột và 500 kg dạng viên. Nghiên cứu xác định các thông số bào chế và bảo quản TCCA trong điều kiện thực tế.
- 6- Cấu trúc và chất lượng sản phẩm TCCA và nguyên liệu trung gian CA đã được phân tích xác định bằng các phương pháp hoá học và vật lý hiện đại cho kết quả phù hợp với các tài liệu tham khảo. Đề tài cũng đã xây dựng phương pháp định lượng nhanh TCCA và CA bằng phương pháp khối phổ.
- 7- Đã thử nghiệm và đánh giá việc sử dụng sản phẩm TCCA trong nuôi trồng thủy sản ở diện rộng. Kết quả cho thấy sản phẩm TCCA của đề tài có hiệu quả diệt khuẩn rất cao, nồng độ chỉ cần dùng bằng 20% so với sản phẩm Clorin đang tiêu thụ trên thị trường và có đủ điều kiện để có thể đưa vào sản xuất phục vụ cho nuôi trồng thủy sản.

- 8- Viện Hoá học Công nghiệp đã xây dựng đề án sản xuất TCCA theo công nghệ liên tục công suất 500 tấn/năm. Thử nghiệm để làm cơ sở tính toán đầu tư triển khai vào năm 2005.
- 9- Trong quá trình thực hiện đề tài, chúng tôi đã kết hợp đào tạo được 2 thạc sỹ hoá học, 5 đồ án tốt nghiệp đại học và công bố 5 bài báo khoa học.

II. KIẾN NGHỊ

1. Đề nghị Nhà nước cho đề tài tiếp tục thực hiện dự án sản xuất thử thử nghiệm nhằm hoàn thiện công nghệ để có thể nhanh chóng đưa TCCA vào sản xuất công nghiệp, phục vụ nhu cầu ngày càng tăng ở nước ta, trước mắt là cung cấp cho nuôi trồng thủy sản.
2. Cần tiếp tục nghiên cứu ứng dụng TCCA trong một số lĩnh vực khác như: Thú y, sản xuất dược phẩm và trong công tác vệ sinh phòng dịch.

Phần 8: TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **C.H.G.Hands and F.R.Whitt**, The preparation of cyanuric acid and trichloriminocyanuric acid on a pilot plant scale, J.S.C.I., 67, (Feb. 1948).
2. **Eric Potter & Clarkson**, Process for preparation of Trichloro-Isocyanuric Acid, US. Pat. 870274, (Jan-30-1958).
3. **Robert C. Petterson, Urszula Grzeskowiak, and Leonard H. Jules**, N-Halogen compounds. II. The N - Cl Stretching Band in Some, N-Chloramides. The Structure of Trichloisocyanuric acid, (Received August 10, 1959).
4. **Stevens, Langner, Parry & Rollinson**, Novel chloroisocyanurate compounds and Process for preparing same, EU. Pat. 983856, (June 21- 1960).
5. **Howard W., Hill, Concord, Cliff**, Process for preparing Trichloroisocyanuric acid, US. Pat. 3898222, (July 5, 1974).
6. **Haglund., James B., Clements., Donald F., O'Day., Thomas P.**, Process for producing trichloroisocyanuric acid from selected symmetrical triazines, US. Pat. 4007182, (Feb 24,1976/ Feb 8,1977); US. Pat. 4055719, (1977-10-25).
7. **Berkowitz**, Chloroisocyanurate compounds, US. Pat. 4118569, (October 3, 1978).
8. **Kizawa Hidenori**, Preparation of Trichloroisocyanuric acid, JP. Pat. 55024102, (1980- 02 - 21).
9. **Start Jhon F.**, Process for production of an alkali metal dichloisocyanurate and trichloisocyanuric acid, US. Pat. 4395548, (Jul. 26,1983).
10. **Spooner,Thomas H.**, Method of halogenating isocyanuric acid, US. Pat. 4542218,(Sept. 17,1985/ Jan. 13,1984).
11. Process for producing of alkali metal dichloroiso cyanurates, Br. Pat. 9005219, (1990).
12. **Murakami, Takashi, Nishida**, Process for producing trichloroisocyanuric acid, EU. Pat. 0413437, (20-02-1991); US. Pat. 5039800, (August 13- 1991).
13. Process for producing of trichloisocyanuric acid TCCA, Br. Pat. 9005221, (1992).
14. Trichloisocyanuric acid Technology, <http://www.chco.cn/tcca.nnn>.
15. **Nanning Chemical Group Co. L.T.D**, Trichloroisocyanuric acid, salechem@netease.com.
16. **Finkelstein, A.I, Shishkin N.P.**, Izbecme buicu Au yređ Huk zabog., Xu putex Ho Aow., (1990-33(7)3-12).
17. **Fuchs Hartwig, Billet Reinhard, Goelz Horst, Suter Hubert, Von Erde Karl**, Continuous production of cyanuric acid, US. Pat. 3954751, (1976-05-04).
18. **Den Otter Marinus J. A. M., Hawinkels Lambertus P. G., Schouteten Augustinus P. H.**, Process for the preparation of cyanuric acid, US. Pat. 3956299, (1976-05-11).
19. **Manganro James L., Carlson Ronald H.**, Process for recovery of cyanuric acid from treated chlorinator mother liquor, US. Pat. 4003899, (1977-01-18).
20. **Nelson Georged**, Production of cyanuric acid from urea, US. Pat. 4093808, (1978-06-06).
21. **Chouteten Augustinus P. H.; Den Otter Marinus J. A. M.**, Process for the preparation of cyanuric acid, US. Pat. 4167631, (1979-09-11).
22. **Morganson Neal E (US); Smmialek Raymond J(US)**, Cyanuric acid manufacture, US. Pat. 4220769, (1980 - 09 - 02).
23. **Bartoszek John A., Hirdler Louis C.**, Process for the production of concentrated cyanuric acid slurries, US. Pat. 4237285, (1980,12,02).

24. **De Cooker Mario G. R. T., Haemers Anita G. W. G.**, Process for preparing cyanuric acid, US. Pat. 4266052, (1981-05-05).
25. **Wegleitner Karlheinz, Krulla Wilfried, Willim Richard**, Process for preparing pure cyanuric acid, US. Pat. 4278794, (1981-07-14).
26. **Bagnall, Elizabeth A., Guiliano, Basil A., Pfeffer III, Henry A.**, Continuous process for the manufacture of cyanuric acid, US. Pat. 4294962, (October 13, 1981).
27. **Wojtowics John A., Hooks J.R. Haywood**, Single step process for cyanuric acid, US. Pat. 4356303, (1982,10,26).
28. **Wojtowicz, John A., Farmer, J.r., Douglas**, Preparation of cyanuric cid, US. Pat. 4360671, (Nov. 23, 1982).
29. **Sills Ronald, Katz Daniel S., Singh Balwant**, Process for trimering isocyanic acid to make cyanuric acid, US. Pat. 4359575, (1982 -11-16).
30. **Katz Daniel Stanley, Sills Ronald Alan, Singh Balwant**, Process for trimering isocyanic acid to make cyanuric acid, EP. Pat. 0075612, (1983 - 04- 06).
31. **Wojtowicz, John A., Hooks, Haywood**, Preparation of cyanuric acid, US. Pat. 4423216, (December 27, 1983).
32. **Sato, Soichi, Maeda, Shuzo, Nakagi, Jani**, Process for producing cyanuric acid from ure, US. Pat. 4474957, (October 2, 1984).
33. **Dodge, William B.**, Process and apparatus for producing cyanuric acid, US. Pat. 4567458, (January 28, 1986).
34. **Stephan Kurt F.**, Cyanuric acid production by controlled pyrolysis of biuret, US. Pat. 4894452, (1990, 01, 16).
35. **Mason Robert W.(US); Parker Thomas C. (US)**, Purification of cyanuric acid, US. Pat. 4963674, (1990 -1- 16).
36. **Hammod, Wayne H., Shaffer, John H., Wojtowicz, John A., Ward, Leslie R., Borcz, Joseph M.**, US. Pat. 5223617, (June 29 - 1993).
37. **Vancells, Luis E.**, Process for producing cyanuric acid, US. Pat. 5245033, (September 14, 1993).
38. **Schulz, Erich, Haubl, Georg, Muller, Martin**, Process for preparing cyanuric acid by seperation an isocyanic acid / ammoniac gas mixture, US. Pat. 5578723, (November 26, 1996).
39. **Aviles Juan (ES), Monsanto Espargaro Antonio (ES)**, Process and equiment for obtaining high purity cyanuric acid, ES. Pat. 2103679, (1997 - 09 - 16).
40. **Wojtowicz, John A.**, Tricloroisocyanuric acid composition, US. Pat. 421563, (February 12,1985).
41. **Forestier, Cucience, Bumet, Francos, Xanie...**, Composition for automatic cleaning of toilet bowls, US. Pat. 4731223, (March 15 - 1988).
42. **Juny, John R.**, Monosodium cyanurate slurry, US. Pat. 6207177, (March 27- 2001).
43. **Trạm vệ sinh phòng dịch Quảng Tây**, Thuốc diệt trùng TCCA (1997).
44. **Bayer Co. L.T.D.**, Các sản phẩm chuyên dùng cho tôm, cá, (2002).
45. **Ngô Đại Quang**, Nghiên cứu tổng hợp axit xianuric, Tạp chí hoá học và ứng dụng (7/2001).
46. **Ngô Đại Quang**, Nghiên cứu tổng hợp tricloisocyanuric axit, Tạp chí hóa học và ứng dụng (8/2002).
47. **Viện Hoá học công nghiệp - Phòng Hoá dược**, Công dụng thuốc khử trùng, diệt khuẩn VH-A, (2001).
48. **Bùi Quang Tê**, Báo cáo kết quả thử nghiệm thuốc phòng và trị bệnh cho cá, tôm, Viện Nghiên cứu Nuôi trồng thuỷ sản 1, (14/7/2002).

- 49. Biên bản hội đồng khoa học công nghệ cấp cơ sở**, Nghiệm thu đề tài “Nghiên cứu tổng hợp tricloisocyanuric axit từ clo Việt Trì làm chất khử trùng nước”, Viện Hoá học công nghiệp, (12/2001).
- 50. Biên bản hội đồng nghiệm thu đề tài nghiên cứu triển khai**, cấp Tổng công ty - Tổng Công ty hoá chất Việt Nam, (12/2001).
- 51. Biên bản làm việc về hợp tác giữa Viện Hoá học công nghiệp và Công ty Hoá chất Việt trì.**
- 52. Thuyết minh đề tài nghiên cứu phát triển R-D cấp Bộ.**
- 53. Báo cáo Nghiên cứu tổng hợp TCCA**, Viện Hoá học công nghiệp, (12/2001)
- 54. Báo cáo đề tài triển khai cấp Tổng công ty 2003-** Nghiên cứu và hoàn thiện quy trình công nghệ sản xuất TCCA, DCCA công suất 15 tấn/năm. Viện Hoá học công nghiệp -Tháng 10/2003.
- 55. Báo cáo đề tài cấp bộ năm 2003-** Nghiên cứu tổng hợp các hợp chất chứa clo hoạt tính DCCA, TCCA, clo dioxit- Viện Hoá học công nghiệp, năm 2003.
- 56. Luận văn tốt nghiệp** - Tìm nồng độ LC_{50} của TCCA đối với cá tra (pangáúu hypopthalmus) ở giai đoạn cá hương và cá giống tại Viện nghiên và nuôi trồng thuỷ sản 1" - Nguyễn Thị Quỳnh, Trường Đại học Thủy sản.
57. etc.