

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ỐNG HẤP THỤ HƠI AXIT DÙNG CHO ỐNG TRÌNH ĐỘC OTĐ-36 ĐỂ TRÌNH SÁT CHẤT ĐỘC QUÂN SỰ HD CÔNG NGHIỆP

HÀ NGỌC THIÊN ⁽¹⁾, ĐỖ THỊ THÙY TRANG ⁽¹⁾, VƯƠNG VĂN TRƯỜNG ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chất độc loét da Yperit (HD, MOB-4 hay còn được gọi là khí mù tạt) là một chất độc tế bào được quân đội Đức sản xuất và sử dụng ở quy mô lớn lần đầu tiên năm 1916. Chất độc Yperit tinh khiết là hợp chất hữu cơ nóng chảy ở 14°C và bị phân hủy trước khi đun sôi ở 218°C, có công thức là $S(CH_2CH_2Cl)_2$. MOB-4 có tính sát thương lớn, gây ra những vết bỏng hóa học trên da, mắt và phổi. Nó có thể gây chết người, khiến nạn nhân tàn tật, gây ung thư hoặc mù vĩnh viễn. Theo Trung tâm Kiểm soát và phòng ngừa bệnh dịch Mỹ, khí mù tạt có thể tồn tại trong môi trường nhiều ngày, thậm chí nhiều tuần [1-3]. Một trong những phương tiện sử dụng để phát hiện và đánh giá mức độ nguy hiểm của chất độc HD là sử dụng ống trình độc OTĐ-36 (IT-36). OTĐ-36 là trang bị chiến đấu nhóm I, dùng để phát hiện và đánh giá mức độ nguy hiểm của chất độc HD trong không khí với độ nhạy $2 \div 3 \cdot 10^{-3}$ mg/l.

Thực tế cho thấy sử dụng ống trình độc OTĐ-36 với chất độc HD công nghiệp hay chất HD đã bảo quản lâu thì OTĐ-36 không phát hiện được chất độc (không hiện màu được), nguyên nhân chính là do chất độc HD bị lẫn hơi axit [4, 5]. Ở nồng độ chất độc yperit $2 \div 3 \cdot 10^{-3}$ mg/lít thì nồng độ hơi axit tối thiểu gây nhiễu cho ống trình độc OTĐ-36 là 15,77 µg/l và với nồng độ hơi axit đạt 36,80 µg/l thì ống trình độc mất hoàn toàn khả năng chỉ thị [6]. Để đảm bảo hoạt động in cây của ống trình độc cần phải kết nối với ống hấp thụ hơi axit [4]. Nhiều vật liệu khác nhau có thể sử dụng để hấp thụ hơi axit theo cơ chế hấp thụ hóa học. Trong đó đáng chú ý là các oxit, hydroxit hoặc muối cacbonat của kim loại kiềm và kiềm thổ như $Ca(OH)_2$, CaO , Al_2O_3 , MgO , $CaCO_3$, $MgCO_3$... được nghiên cứu sử dụng phổ biến [7-14]. Chien C. Chao và cộng sự [14] đã thử nghiệm chất hấp thụ axit trên cơ sở hydroxit kim loại của Mg và Ca. Các chất hấp thụ tạo ra có khả năng hấp thụ axit cao, sức bền vật lý tốt khi ở dạng tổ hợp. Nội dung của bài báo này, sẽ giới thiệu một số kết quả nghiên cứu chế tạo ống hấp thụ hơi axit sử dụng cho ống trình độc OTĐ-36 trình sát chất độc HD.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

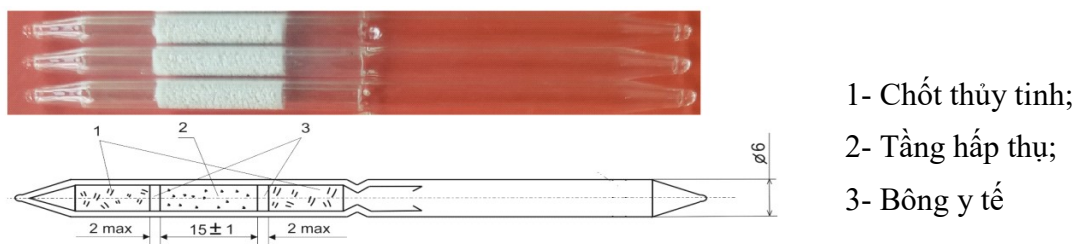
Magie clorua (Trung Quốc), canxi clorua (Trung Quốc), natri hydroxit (Trung Quốc), axit clohydric (Trung Quốc), canxi oxit (Trung Quốc), magie oxit (Trung Quốc), canxi hydroxit (Trung Quốc), magie hydroxit (Trung Quốc), nhôm oxit (Trung Quốc), than hoạt tính (Trung Quốc). Ống trình độc OTĐ-36 (TCVN/QS 1373:2008, Việt Nam), Chất HD tinh khiết (hàm lượng trên 98%, Việt Nam), Chất HD công nghiệp (Việt Nam).

2.2. Quy trình tổng hợp chất hấp thụ axit

Cân 73,51 g (0,5 mol) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 203,31 g (1 mol) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào trong cốc thủy tinh có chứa 1 lít nước cất. Sử dụng máy khuấy cơ tốc độ 500 vòng/phút khuấy cho các chất rắn tan hoàn toàn. Thêm từ từ 480 g (3 mol) dung dịch NaOH 50% vào cốc đồng thời tăng tốc độ khuấy lên 750 vòng/phút và duy trì trong 1 giờ thu được hỗn hợp hydroxit màu trắng sữa. Để lắng và lọc dung dịch để thu lấy chất rắn. Rửa lại 4÷5 lần mỗi lần 500 ml nước cất thu được chất rắn màu trắng. Sấy ở 100°C trong 24 giờ hoặc đến khối lượng không đổi thu được 66,7 g chất rắn. Hiệu suất 70%. Chất rắn này sau đó được nghiền, rây để phân loại kích thước 0,4÷0,6 mm. Tiếp theo đem hoạt hóa ở 400°C trong 2 giờ thu được mẫu chất hấp thụ axit.

2.3. Quy trình chế tạo ống hấp thụ hơi axit

Ống hấp thụ hơi axit được sản xuất trên dây chuyền sản xuất ống trình độ OTD-36 của Nhà máy X-61/BCHH. Ống hấp thụ hơi axit là ống thủy tinh hàn kín hai đầu có phần kéo dài hình chóp (chiều dài của ống từ 100÷105 mm, độ dày thành ống 0,6÷0,8 mm, đường kính 5,6÷6,2 mm), trong ống đã được nạp chất hấp thụ hơi axit và cố định bằng nút bông, các vấu. Cấu tạo ống hấp thụ hơi axit như hình 1.

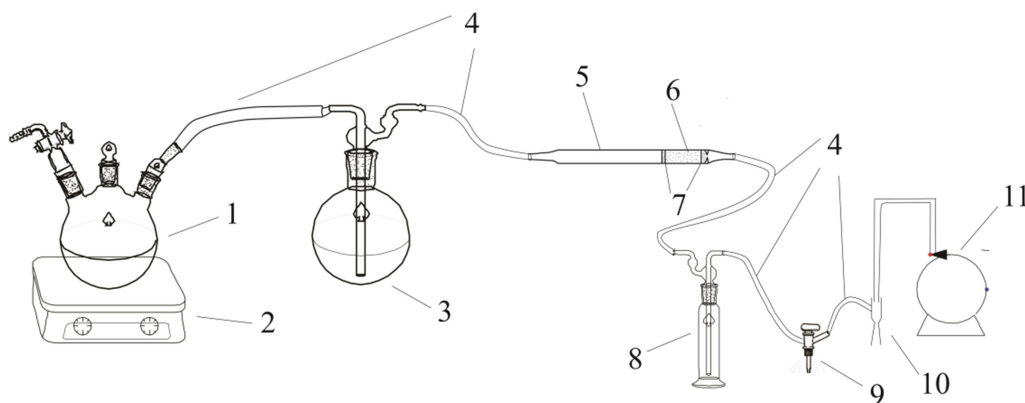


Hình 1. Hình ảnh ống hấp thụ hơi axit

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp xác định độ hấp thụ hơi axit của vật liệu

Độ hấp thụ hơi axit của các mẫu vật liệu được đo dựa trên hệ thống hình 2.



1- Dung dịch HCl bão hòa; 2- Máy khuấy từ; 3- H_2SO_4 đặc; 4- Ống teflon; 5- Ống thủy tinh; 6- Chất hấp thụ; 7- Bông; 8- Bể dung dịch; 9- Khóa 3 ngã; 10- Dụng cụ tạo áp; 11- Bơm nước.

Hình 2. Hệ thống thiết bị đo độ hấp thụ hơi axit của các vật liệu nghiên cứu

Cơ chế làm việc của hệ thống này như sau: hệ kín, khi bơm nước (11) hoạt động, dòng nước đi qua dụng cụ tạo áp (10) kéo theo sự giảm áp suất trong toàn bộ hệ làm cho khí hidro clorua từ bình đựng dung dịch axit clohidric bão hòa (1) theo ống dẫn sục qua bình đựng dung dịch H_2SO_4 đặc (nhằm loại nước khỏi dòng khí nếu có), tiếp tục qua ống dẫn đi qua cột chất hấp thụ được bố trí cố định trong ống thủy tinh (5). Tại đây, hơi axit sẽ bị hấp thụ vào cột chất (6). Thiết bị khuấy từ (2) làm tăng sự bay hơi của dung dịch axit HCl bão hòa và ổn định dòng khí HCl.

2.4.2. Phương pháp xác định nồng độ chất độc tạo ra trong không khí

Hàm lượng chất độc tạo ra được xác định dựa trên phương pháp đo quang trên máy đo UV-VIS.

2.4.3. Phương pháp đánh giá chất lượng ống OTĐ-36 kết nối với ống hấp thụ hơi axit bằng chất độc có lẫn hơi axit: Phương pháp đánh giá dựa trên cơ sở TCVN/QS 1373:2008 [6]. Sử dụng ống trình độc OTĐ-36 phát hiện chất độc HD trên thiết bị khí động lực GĐU-109K.406.000. So sánh màu nhận được trên chất nền của OTĐ với màu chuẩn trên bao đựng ứng với nồng độ yperit $2 \div 3 \cdot 10^{-3}$ mg/lít.

2.4.4. Các phương pháp hóa lý khác: Sử dụng các phương pháp hóa lý hiện đại trong phân tích đánh giá chất lượng chất hấp thụ hơi axit như phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), phương pháp xác định diện tích bề mặt và phân bố hệ thống lỗ xốp (BET).

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát lựa chọn chất hấp thụ axit

Nhóm nghiên cứu đã tiến hành khảo sát và so sánh hiệu quả hấp thụ của các vật liệu trên cơ sở các oxit, hydroxit kim loại kiềm thổ (Mg và Ca) dựa trên 2 tiêu chí là tốc độ và dung lượng hấp thụ hơi axit.

Các mẫu chất hấp thụ được tạo hạt với kích thước $0,4 \div 0,6$ mm (đây là kích thước hạt phổ biến đang được sử dụng trên ống trình độc OTĐ-36), được cân với khối lượng xấp xỉ 1 g chất (độ chính xác đến 0,001 g), rồi tiến hành đo độ hấp thụ ở cùng nhiệt độ ($25^\circ C$) trên hệ thống thiết bị theo mục 2.4.1.

Kết quả khảo sát được cho trong bảng 1. Độ hấp thụ hơi axit ở đây là độ tăng khối lượng chất hấp thụ so với khối lượng chất hấp thụ ban đầu được sử dụng.

Bảng 1. Kết quả khảo sát khả năng hấp thụ hơi axit các mẫu trong 4h

TT	Thời gian (phút)	15	30	60	90	120	180	240
	Độ hấp thụ (%)							
1	CaO	6,05	6,13	6,19	6,38	6,48	6,59	6,82
2	MgO	5,77	5,92	5,99	6,15	6,27	6,40	6,51
3	Ca(OH) ₂	7,81	7,89	7,91	7,93	7,96	7,98	8,03
4	Ca(OH) ₂ hoạt hóa ở $197^\circ C$ trong 2 giờ	8,12	8,16	8,33	8,37	8,41	8,46	8,50
5	Mg(OH) ₂	7,40	7,49	7,60	7,77	7,89	8,02	8,21

TT	Thời gian (phút)	15	30	60	90	120	180	240
	Độ hấp thụ (%)							
6	Mg(OH) ₂ :Ca(OH) ₂ =2:1 không hoạt hóa	7,53	7,62	7,70	7,82	7,91	8,01	8,15
7	Mg(OH) ₂ :Ca(OH) ₂ =2:1 hoạt hóa ở 350°C trong 2 giờ	12,55	12,97	13,34	13,74	13,9 1	14,3 0	14,5 9
8	Al ₂ O ₃ hoạt hóa ở 350°C trong 2 giờ	9,87	9,97	10,22	10,45	10,6 1	10,9 9	11,3 1

Từ kết quả bảng 1 có thể thấy độ hấp thụ hơi axit của các mẫu vật liệu (mẫu 1-8) tăng nhanh trong 15 phút đầu tiên, các khoảng thời gian tiếp theo tăng rất chậm. Điều này được lý giải bởi sự tạo thành sản phẩm có muối clorua và nước, sẽ làm giảm bớt sự tiếp xúc giữa dòng khí HCl và vật liệu hấp thụ ở lớp bên trong của hạt vật liệu. Trong số các mẫu khảo sát, mẫu có thành phần là oxit kim loại kiềm thổ (mẫu 1 và 2) có khả năng hấp thụ hơi axit là thấp nhất (mẫu 1 sau 15 phút đầu tiên là 6,05%, sau 4 giờ là 6,82% và mẫu 2 sau 15 phút đầu tiên là 5,77%, sau 4 giờ là 6,51%). Mẫu chất hấp thụ có thành phần là hỗn hợp của Mg(OH)₂ và Ca(OH)₂ tỷ lệ 2:1 được hoạt hóa ở 350°C (mẫu 7) có khả năng hấp thụ tốt nhất xét về cả 2 tiêu chí là tốc độ và dung lượng hấp thụ hơi axit. Chúng tôi lựa chọn hệ chất hấp thụ này cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Nghiên cứu lựa chọn tỷ lệ các thành phần để chế tạo được chất hấp thụ hơi axit hiệu quả nhất

Sau khi lựa chọn được hệ chất hấp thụ là hỗn hợp của 2 hydroxit (canxi hydroxit và magie hydroxit) chúng tôi tiến hành khảo sát tỷ lệ 2 thành phần này đến khả năng hấp thụ hơi axit của hỗn hợp. Các khảo sát được tiến hành với kích thước hạt 0,4÷0,6 mm, nhiệt độ hoạt hóa 350°C, thời gian hoạt hóa 2 giờ, nhiệt độ hấp thụ ở 25°C, thời gian khảo sát là 4 giờ. Kết quả thu được như bảng 2.

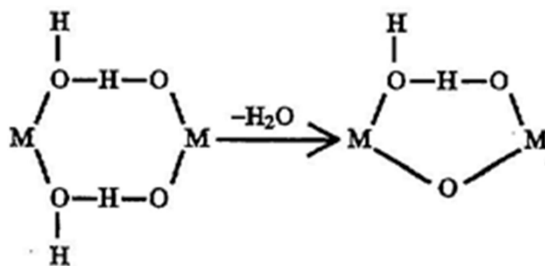
Bảng 2. Ảnh hưởng của thành phần chất hấp thụ đến khả năng hấp thụ hơi axit

	Thời gian (phút)	15	30	60	90	120	180	240
	*Tỷ lệ khảo sát							
Độ hấp thụ (%)	1:1 (mẫu 9)	9,95	10,30	10,65	10,88	11,06	11,38	11,89
	2:1 (mẫu 7)	12,55	12,97	13,34	13,74	13,91	14,30	14,59
	1:2 (mẫu 10)	9,42	9,63	9,83	10,01	10,36	10,56	10,90
	1:3 (mẫu 11)	9,45	9,52	9,65	9,79	9,95	10,17	10,40
	3:1 (mẫu 12)	9,23	9,51	9,70	9,99	10,20	10,47	10,82
	15:85 (mẫu 13)	9,60	9,65	9,71	9,77	9,90	10,00	10,09
	85:15 (mẫu 14)	9,07	9,24	9,40	9,84	10,07	10,31	10,63

* Tỷ lệ mol giữa Mg(OH)₂ và Ca(OH)₂.

Kết quả khảo sát cho thấy, tất cả các mẫu vật liệu là hỗn hợp của hai hydroxit ở nhiệt độ hoạt hóa 350°C đều có độ hấp thụ hơi axit cao hơn so với các mẫu vật liệu là oxit hoặc hydroxit. Khả năng hấp thụ hơi axit tốt là do các vật liệu này có diện tích bề mặt lớn. Mặt khác, bề mặt của chất hấp phụ này có thể tự đổi mới, các phân tử axit dễ dàng khuếch tán để phản ứng với các lớp bên trong. Cấu trúc tinh thể muối mới sẽ nằm trong không gian trống của cấu trúc lỗ xốp của chất hấp phụ. Đối với các chất hấp phụ là oxit hoặc hydroxit như $\text{Ca}(\text{OH})_2$ khi phản ứng của hơi axit, muối hình thành tách ra khỏi bề mặt đồng thời tạo ra một tinh thể mới và tạo ra lớp phản ứng mới làm giảm khả năng hấp thụ của các lớp bên trong.

Cơ chế hình thành các cấu trúc lỗ xốp của hỗn hợp hai hydroxit Ca và Mg như sau: Hỗn hợp hai hydroxit Ca và Mg được nung ở nhiệt độ dưới 580°C , tốt hơn cả là ở nhiệt độ từ $300\div 450^{\circ}\text{C}$ (cụ thể trong khảo sát này là 350°C), sự hình thành chất hấp phụ tổ hợp là kết quả của phản ứng ngưng tụ của hai hydroxit bằng một quá trình gọi là oxolation. Oxolation là một quá trình ngưng tụ trong đó một cầu oxy được hình thành giữa hai trung tâm kim loại theo sau là mất nước để hoàn thành việc liên kết chéo (hình 3) [14]. Hỗn hợp hai hydroxit nung ở khoảng nhiệt độ 350°C trong khoảng 1h thì một phần của magie hydroxit bị dehydrat tạo thành liên kết chéo. Liên kết chéo này làm tăng thể tích mao quản của chất hấp phụ cũng như hình thành khung, tạo ra độ bền cơ lý cho chất hấp phụ. Khi đó, một chất khác sẽ được chọn để làm chất phản ứng với hơi HCl. Chất này được chọn từ nhóm các oxit, hydroxit của kim loại kiềm thổ. Trong số các kim loại kiềm thổ, Ca có bán kính nguyên tử gần với Mg nhất, mặt khác, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cũng có cấu trúc lục phương tương tự $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Vì vậy, trong quá trình oxolation, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dễ tạo liên kết chéo với $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nhất.



Hình 3. Cơ chế hình thành các cấu trúc lỗ xốp của chất hấp phụ

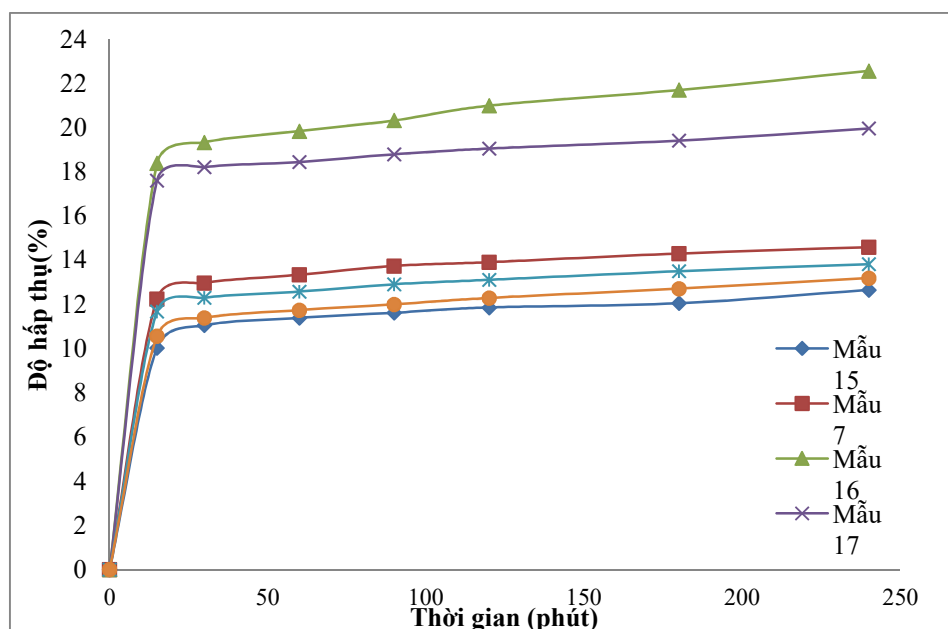
Kết quả bảng 2 cho thấy mẫu 7 có khả năng hấp thụ hơi axit tốt nhất. Tiêu chí “tốt nhất” ở đây được lựa chọn bao gồm độ hấp thụ cao nhất trong 15 phút đầu và các khoảng thời gian tiếp theo độ hấp thụ tăng nhiều hơn so với các mẫu khác. Tỷ lệ 2:1 bảo đảm được khi nung lên ở 350°C , lượng $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sau khi loại nước tạo được một bộ khung đủ chắc chắn, phù hợp về kích thước và thể tích mao quản để các phân tử hơi HCl dễ dàng tiếp xúc và phản ứng với $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Mặt khác, sau khi phản ứng xảy ra và có muối tạo thành thì hơi axit vẫn khuếch tán dễ dàng và phản ứng tiếp, tất nhiên tốc độ sẽ không nhanh như ban đầu.

3.3. Nghiên cứu chế độ và điều kiện để hoạt hóa chất hấp thụ axit

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hóa đến chất lượng của mẫu hấp thụ hơi axit: Nghiên cứu được tiến hành trên mẫu vật liệu có thành phần là hỗn hợp $Mg(OH)_2$ và $Ca(OH)_2$ tỷ lệ 2:1. Mẫu vật liệu sau khi được tổng hợp theo quy trình mục 2.2, sau khi rây phân loại chọn lấy kích thước hạt $0,4 \div 0,6$ mm, chia thành 6 mẫu (mẫu 7, 15-19), các mẫu được hoạt hóa ở các nhiệt độ $300^\circ C$ (mẫu 15) $350^\circ C$ (mẫu 7), $400^\circ C$ (mẫu 16), $450^\circ C$ (mẫu 17), $500^\circ C$ (mẫu 18) và $550^\circ C$ (mẫu 19). Tiến hành khảo sát khả năng hấp thụ hơi axit của các mẫu vật liệu này trên hệ thống thiết bị đã thiết kế theo mục 2.4.1. Kết quả thu được trình bày trong bảng 3 và biểu diễn trên đồ thị hình 4.

Bảng 3. Kết quả khảo sát khả năng hấp thụ hơi axit theo nhiệt độ hoạt hóa mẫu vật liệu

	Thời gian (phút)	15	30	60	90	120	180	240
	Nhiệt độ ($^\circ C$)							
Độ hấp thụ (%)	300 (mẫu 15)	10,03	11,20	11,59	11,62	11,97	12,05	12,82
	350 (Mẫu 7)	12,55	12,97	13,34	13,74	13,91	14,30	14,59
	400 (Mẫu 16)	18,94	19,33	19,84	20,32	20,99	21,70	22,56
	450 (Mẫu 17)	17,98	18,21	18,44	18,79	19,05	19,41	19,96
	500 (Mẫu 18)	12,07	12,30	12,58	12,91	13,11	13,50	13,82
	550 (Mẫu 19)	10,95	11,39	11,74	12,00	12,29	12,71	13,19



Hình 4. Đồ thị biểu diễn độ hấp thụ của các mẫu vật liệu theo nhiệt độ

Có thể nhận thấy, nhiệt độ hoạt hóa ảnh hưởng khá mạnh đến khả năng hấp thụ hơi axit của vật liệu. Mẫu 15 (hoạt hóa ở 300°C) thấp nhất với độ hấp thụ sau 15 phút đầu là 10,03% và sau 4 giờ là 12,82%, trong khi đó mẫu 16 (hoạt hóa ở 400°C) cao nhất với độ hấp thụ sau 15 phút đầu là 18,67% và sau 4 giờ là 22,06%. Ở 400°C, các lỗ xốp được hình thành có độ lớn là phù hợp nhất, đảm bảo cho sự tiếp xúc giữa hơi axit với hydroxit là lớn nhất. Khi tăng dần nhiệt độ, độ hấp thụ giảm xuống, rõ rệt nhất là từ 500°C. Điều này là do nhiệt độ quá cao đã phá hủy cấu trúc xốp của vật liệu. Kết quả này phù hợp với công trình đã công bố [14].

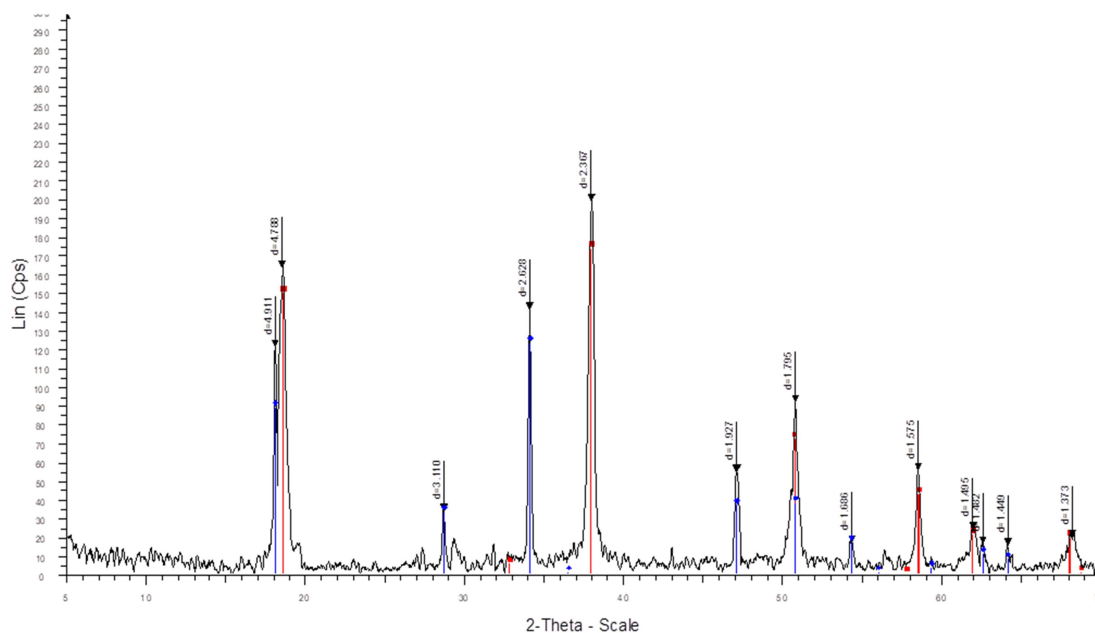
Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa đến chất lượng của mẫu hấp thụ axit: Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa đến chất lượng của chất hấp thụ, chúng tôi sử dụng mẫu 16 hoạt hóa ở 400°C trong các khoảng thời gian tương ứng từ 1÷5 giờ. Kết quả đo khả năng hấp thụ của các mẫu vật liệu cho trong bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa đến khả năng hấp thụ hơi axit

	Thời gian (phút)	15	30	60	90	120	180	240
	Chế độ hoạt hóa							
Độ hấp thụ (%)	400°C trong 1 giờ (mẫu 16.1)	12,55	12,97	13,34	13,74	13,91	14,30	14,59
	400°C trong 2 giờ (mẫu 16)	18,94	19,33	19,84	20,32	20,99	21,70	22,56
	400°C trong 3 giờ (mẫu 16.3)	17,98	18,21	18,44	18,79	19,05	19,41	19,96
	400°C trong 4 giờ (mẫu 16.4)	12,07	12,30	12,58	12,91	13,11	13,50	13,82
	400°C trong 5 giờ (mẫu 16.5)	10,95	11,39	11,74	12,00	12,29	12,71	13,19

Từ kết quả trong bảng 4 nhận thấy rằng, mẫu vật liệu được hoạt hóa trong thời gian 2 giờ (mẫu 16) có khả năng hấp thụ tốt nhất. Điều này có thể được giải thích do nếu thời gian hoạt hóa quá ngắn thì chưa đủ thời gian hình thành hệ thống lỗ xốp trên toàn bộ khối vật liệu. Tuy nhiên tiếp tục tăng thời gian hoạt hóa quá dài sẽ làm phá hủy cấu trúc này. Do đó chúng tôi lựa chọn thời gian hoạt hóa là 2 giờ.

Để chứng minh sự thay đổi cấu trúc của mẫu vật liệu trước và sau hoạt hóa, chúng tôi đã tiến hành 1 số phép phân tích như X-RAY, EDX, BET của 2 mẫu trước khi hoạt hóa (mẫu 6) và sau khi hoạt hóa (mẫu 16).



Hình 5. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu chưa hoạt hóa (mẫu 6)

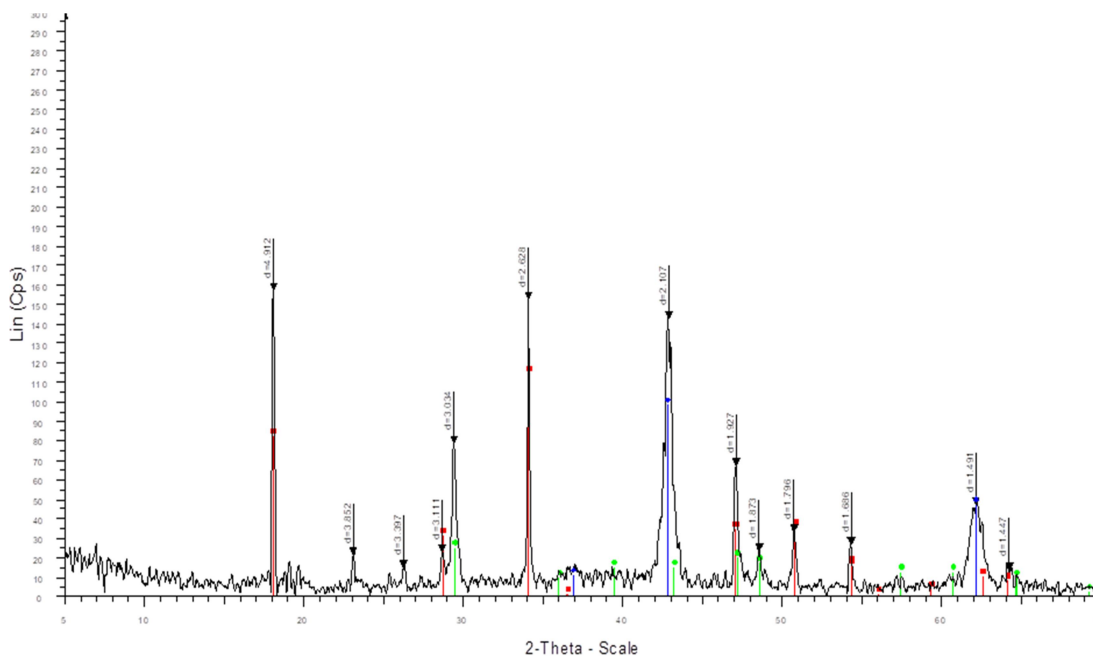
Quan sát phổ nhiễu xạ tia X của mẫu 6 khi chưa hoạt hóa (hình 5), ta thấy chỉ xuất hiện các peak của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tại $2\theta = 18,5^\circ; 38,9^\circ; 50,8^\circ; 58,5^\circ; 61,9^\circ; 68,1^\circ$ (JCPDS 7-239) và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tại $2\theta = 18,1^\circ; 28,8^\circ; 34,2^\circ; 50,8^\circ; 54,3^\circ; 62,6^\circ$ (JCPDS 44-4181), các peak phụ khác cường độ không đáng kể. Sau khi hoạt hóa ở 400°C , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mất nước một phần tạo liên kết chéo trong vật liệu. Cơ chế của quá trình oxolation này như đã đề cập ở mục 3.2 (hình 3). Hình ảnh phổ nhiễu xạ tia X của mẫu 16 khi đã hoạt hóa (hình 6) ngoài các peak của $\text{Ca}(\text{OH})_2$ xuất hiện các peak của MgO tại $2\theta = 37^\circ; 42,9^\circ; 62,2^\circ$ (JCPDS 1-1235) và peak của CaCO_3 tại $2\theta = 29,5^\circ; 43,2^\circ; 47,2^\circ; 48,6^\circ$ (JCPDS 47-1743). CaCO_3 xuất hiện là do CO_2 có trong không khí phản ứng với lượng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong quá trình hoạt hóa. Các peak phụ khác cường độ không đáng kể.

Tương tự trên phổ nhiễu xạ tia X (EDX) biến đổi vật liệu là dễ dàng nhận thấy khi % số nguyên tử O đã giảm đi, đó chính là lượng nguyên tử O nằm trong các phân tử nước bị tách ra trong quá trình oxolation.

Kết quả kích thước lỗ xốp và diện tích bề mặt của mẫu vật liệu trước và sau hoạt hóa cho thấy. Diện tích bề mặt riêng theo BET: mẫu 16 đạt $69,47 \text{ m}^2/\text{g}$ và mẫu 6 đạt $38,18 \text{ m}^2/\text{g}$, Thể tích lỗ mao quản của mẫu 16 là $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ với kích thước mao quản từ 1,7 nm đến 300 nm, của mẫu 6 là $0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$. Kích thước lỗ mao quản trung bình tính theo BJJ của mẫu 16 đạt 19,23nm và mẫu 6 đạt 26,40nm.

Có thể thấy rằng việc hoạt hóa ở nhiệt độ 400°C đã hình thành hệ thống lỗ xốp trong vật liệu, làm tăng đáng kể diện tích và thể tích mao quản của vật liệu.

Như vậy, đã điều chế được vật liệu hấp thụ hơi axit có thành phần là hỗn hợp hai hydroxit của Mg và Ca với tỷ lệ 2 : 1, sau khi hoạt hóa ở 400°C, đã cho sự biến đổi về thành phần và cấu trúc của vật liệu theo hướng hấp thụ hơi axit tốt hơn.



Hình 6. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu đã hoạt hóa

3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt đến tốc độ hấp thụ axit

Theo lý thuyết, tốc độ hấp thụ phụ thuộc vào diện tích bề mặt hấp thụ. Với hạt kích thước nhỏ, diện tích bề mặt của tầng hấp thụ lớn dẫn đến tốc độ hấp thụ tăng. Tuy nhiên, khi kích thước hạt nhỏ sẽ dẫn đến trở lực dòng khí tăng, việc này gây khó khăn trong quá trình hoạt động của ống trình độc trên thực địa. Do đó, ở đây trước hết chúng tôi xem xét ảnh hưởng của kích thước hạt đến trở lực dòng khí.

Căn cứ vào các kết quả đo, nhận thấy rằng kích thước mẫu càng nhỏ thì trở lực càng lớn, đối với cả trường hợp chưa liên kết và đã liên kết với ống trình độc. Dễ dàng giải thích bởi kích thước hạt nhỏ thì thể tích khoảng không càng bé dẫn đến sự di chuyển khó khăn của dòng khí qua cột vật liệu, tức là trở lực lớn. Điều này ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả trình sát chất độc trong không khí. Trở lực lớn khiến dòng khí không thể đi qua ống hấp thụ, kể đến là ống trình độc OTĐ - 36. Hơn nữa điều này còn gây khó khăn cho việc thao tác trình sát chất độc của phân đội trình sát trong điều kiện chiến đấu thực tế (chất độc thật, sử dụng khí tài đề phòng). Nhóm nghiên cứu đã khảo sát ảnh hưởng của kích thước hạt và độ dày tầng hấp thụ trong ống hấp thụ hơi axit đến trở lực dòng khí của ống hấp thụ. Kết quả được cho trong bảng 5.

Bảng 5. Kết quả đo trở lực của ống hấp thụ axit

Độ dày tầng chất hấp thụ (cm)	Trở lực (kgf/cm ²)			
	Lần đo 1	Lần đo 2	Lần đo 3	Trung bình
<i>Kích thước hạt 0,4 ÷ 0,6 mm</i>				
1,0	0,15	0,17	0,16	0,16
1,5	0,19	0,17	0,18	0,18
2,0	0,19	0,21	0,23	0,21
<i>Kích thước hạt 0,3 ÷ 0,4 mm</i>				
1,0	0,3	0,27	0,27	0,28
1,5	0,36	0,32	0,27	0,32
2,0	0,37	0,42	0,43	0,41

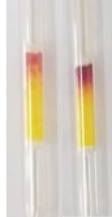
Theo tài liệu [4] đối với ống trình độ OTĐ-36 trở lực dòng khí với lưu lượng (3,0±0,1) L/phút không lớn hơn 0,29 kgf/cm². Để thuận tiện trong thao tác thực địa, và không ảnh hưởng nhiều đến trở lực dòng khí khi kết nối ống hấp thụ hơi axit với ống trình độ, khi thiết kế chế tạo ống hấp thụ hơi axit chúng tôi lựa chọn trở lực dòng khí ở mức không lớn hơn 0,20 kgf/cm² (với lưu lượng (3,0±0,1) L/phút). Vì vậy, chúng tôi lựa chọn vật liệu hấp thụ hơi axit ở khoảng kích thước từ 0,4-0,6 mm, có giá trị trở lực trung bình (đối với độ dày chất hấp thụ <1,5 cm) là thỏa mãn yêu cầu kỹ thuật đặt ra (không quá 0,20 kgf/cm²).

Tiếp đó chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của độ dày tầng hấp thụ đến khả năng hấp thụ của ống hấp thụ hơi axit ở 2 mức độ dày tầng hấp thụ là 1,0 cm và 1,5 cm. Từ các kết quả nghiên cứu trên chúng tôi đã lựa chọn được các thông số cho quy trình chế tạo chất hấp thụ hơi axit như sau: Thành phần hỗn hợp là Mg(OH)₂ và Ca(OH)₂ tỷ lệ 2:1 (Mg_{0,66}Ca_{0,33}(OH)₂); nhiệt độ hoạt hóa ở 400°C; thời gian hoạt hóa là 2 giờ; kích thước hạt tầng hấp thụ từ 0,4÷0,6mm; dung lượng hấp thụ ở 25°C đạt 42,12% với dòng HCl dưới áp suất 200 mbar trong 34 giờ; độ dày tầng hấp thụ là 1,0 cm.

3.5. Thử nghiệm thực tế ống hấp thụ axit

Thử nghiệm hoạt động của ống hấp thụ hơi axit khi kết nối với ống trình độ OTĐ-36 ở nồng độ yperit 2÷3.10⁻³ mg/lít trên các mẫu chất độc HD công nghiệp (MOB-4.1, MOB 4.2, MOB 4.3) và mẫu HD do Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga chế tạo từ năm 2013 (MOB 4.4) đều đã có lần hơi axit được thực hiện theo mục 2.4.3. Các thử nghiệm được tiến hành với các mẫu chất độc HD khác nhau có và không sử dụng chất hấp thụ hơi axit. Kết quả được cho trong bảng 6.

Bảng 6. Kết quả thử nghiệm khả năng làm việc của ống hấp thụ axit trên các mẫu HD thực tế

Mẫu	MOB-4.1	MOB-4.2	MOB-4.3	MOB-4.4
Hàm lượng, % [6]	79,05	53,98	40,88	96,54
Nồng độ hơi axit HCl, $\mu\text{g/l}$ [6]	150	624	770	32
Không sử dụng ống hấp thụ axit	Không phát hiện	Không phát hiện	Không phát hiện	Có phát hiện nhưng màu nhạt
Có sử dụng ống hấp thụ axit	Có phát hiện (màu đặc trưng)	Có phát hiện (màu đặc trưng)	Có phát hiện (màu đặc trưng)	Có phát hiện (màu đặc trưng)
Hình ảnh so sánh (ống bên trái không sử dụng ống hấp thụ axit, ống bên phải có sử dụng ống hấp thụ axit)				

Nồng độ hơi axit gây nhiễu cho ống trình độ OTĐ-36 với nồng độ chất độc yperit $2 \div 3 \cdot 10^{-3}$ mg/lít cho thấy nồng độ hơi axit tối thiểu gây nhiễu cho ống trình độ OTĐ-36 là 15,77 $\mu\text{g/l}$ và với nồng độ hơi axit đạt 36,80 $\mu\text{g/l}$ thì ống trình độ mất hoàn toàn khả năng chỉ thị [6]. Từ kết quả trên có thể thấy rằng khi sử dụng ống hấp thụ hơi axit kết nối với ống trình độ đã loại bỏ được hoàn toàn hơi axit, không gây nhiễu cho hoạt động tin cậy của ống trình độ (màu của tầng hấp thụ là màu sim chín rất đặc trưng). Còn khi không sử dụng ống hấp thụ hơi axit thì ống trình độ hoàn toàn mất khả năng hiện thị do hơi axit gây ra (mẫu MOB-4.1, MOB 4.2 và MOB 4.3). Đối với mẫu MOB-4.4 do Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga chế tạo từ năm 2013, sau thời gian bảo quản cũng đã bị phân hủy tạo hơi axit ở mức 32 $\mu\text{g/l}$ bắt đầu gây nhiễu cho ống trình độ (làm cho ống trình độ hiện màu không chính xác).

4. KẾT LUẬN

Đã tiến hành khảo sát khả năng hấp thụ hơi axit của các mẫu vật liệu khác nhau trên cơ sở các oxit, hydroxit của kim loại kiềm và kiềm thổ, khảo sát chế độ và điều kiện hoạt hóa để chọn ra mẫu vật liệu có khả năng hấp thụ hơi axit tốt nhất; nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt đến trở lực dòng khí khi chế tạo ống hấp thụ hơi axit. Từ các kết quả nghiên cứu đã lựa chọn được các thông số cho quy trình chế tạo chất hấp thụ hơi axit như sau: Thành phần hỗn hợp là $\text{Mg}(\text{OH})_2$ và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tỷ lệ 2:1 ($\text{Mg}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}(\text{OH})_2$); nhiệt độ hoạt hóa ở 400°C ; thời gian hoạt hóa là 2 giờ; kích thước hạt tầng hấp thụ từ $0,4 \div 0,6$ mm; dung lượng hấp thụ ở 25°C đạt 42,12% với dòng HCl dưới áp suất 200 mbar trong 34 giờ; độ dày tầng hấp thụ là 1,0 cm.

Chế tạo được ống hấp thụ hơi axit trên dây chuyền sản xuất ống trình độ OTĐ-36 sử dụng chất hấp thụ axit đã tổng hợp. Kết quả thử nghiệm cho thấy khi sử dụng ống hấp thụ hơi axit kết nối với ống trình độ đã loại bỏ được hoàn toàn hơi axit, không gây nhiễu cho hoạt động tin cậy của ống trình độ (màu của tầng hấp thụ là màu sim chín rất đặc trưng).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Stanley H. Lillie., *Potential military chemical/biological agent and compounds*, 2005.
2. Nancy B. Munro, sylvia S. Talmage, Guy D. Giffin, *The sources, Fate, and Toxicity of chemical Warfare Agent Degradation Products*, 1999, **107**(12):933-973.
3. Jeffrey P. Koplan, M. D, M. P. H, *Draft toxicological profile for mustard gas*, 2001, p. 1-58.
4. Tài liệu chuyển giao công nghệ: TУ У 6-00205104.406-2002, Технические условия ИТ-36.
5. Ống trình độc OTĐ-36 Tiêu chuẩn kỹ thuật, Nhà máy X61-Bộ Tư lệnh hóa học, 2009.
6. Hà Ngọc Thiện, Đỗ Thị Thùy Trang, *Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ hơi axit đến hoạt động tin cậy của ống trình độc OTĐ-36*, Tạp chí Khoa học và công nghệ nhiệt đới, số 20, 2020.
7. John S. Lee, Michael J. Pearson, *HCl adsorbent and method for making and using same*, US patent 5316998, 1994.
8. Nunokawa, M., Kobayashi, M. and Shirai H, *Halide compound removal from hot coal-derived gas with reusable sodium-based sorbent*, Powder Technology, 2008, p 216-221.
9. Weiguo Pan, Jianxing Ren, *Single and Combined Removal of HCl and Alkali Metal Vapor from High-temperature Gas by Solid Sorbents*, Energy Fuels, 2007, **21**(2):1019-1023.
10. Jae-Young Kim, Young Cheol Park, *The Absorption Breakthrough Characteristics of Hydrogen Chloride Gas Mixture on Potassium-Based Solid Sorbent at High Temperature and High Pressure*, Energy Fuels, 2016, **30**(3):2268-2275.
11. Vikrant Vilasrao Dalal, Pijus Kanti Roy, *Hydrocarbon hydrotreating device and method for removing chloride from a hydrocarbon stream*, US patent 2015/0053589 A1, 2015.
12. Miloslav Hartman, Karel Svoboda, *Reaction of Hydrogen Chloride Gas with Sodium Carbonate and Its Deep Removal in a Fixed-Bed Reactor*. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, **53**(49):19145-19158.
13. Chien-Song Chyang, Yun-Long Han and Zi-Chao Zhong, *Study of HCl Absorption by CaO at High Temperature*, Energy Fuels, 2009, **23**(8):3948-3953.
14. Chien C. Chao, *Process for removing HCl from hydrocarbon streams*, US patent 5688479, 1997.

SUMMARY

STUDY ON MANUFACTURE OF ACID ABSORPTION TUBE USED TO CONNECT WITH OTĐ-36 TEST STRIP FOR DETECTION OF INDUSTRIAL HD TOXIC

Sulfur mustard, also known as Mustard gas, Yperite or HD agent is strong cytotoxic and vesicant chemical warfare agent, causing chemical burns on the skin, eyes and lungs. Common method to detect presence of this substance to use OTĐ-36 (IT-36) chemical indicator tubes. However, when acid vapor presents in impure HD agent, OTĐ-36 can't detect HD agent. In this paper, we present the results of research on manufacturing acid absorption tube to connect with OTĐ-36 test strip using in detection of industrial HD toxic.

Keywords: *Yperit, sulfur mustard, acid absorptions.*

Nhận bài ngày 01 tháng 8 năm 2020

Phản biện xong ngày 12 tháng 10 năm 2020

Hoàn thiện ngày 19 tháng 10 năm 2020

⁽¹⁾ *Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*