

TỔNG QUAN CÁC ỨNG DỤNG CỦA CÔNG NGHỆ CHùm TIA ĐIỆN TỬ (EBT) TRONG XỬ LÝ KHÍ THẢI NHIỆT ĐIỆN ĐỐT THAN, XỬ LÝ HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI (VOCs) VÀ BIẾN TÍNH VẬT LIỆU POLYME

HOÀNG XUÂN THI¹, HOÀNG NHUẬN¹, TRẦN NGỌC HÀ¹, HOÀNG VĂN ĐỨC¹,
NGUYỄN VĂN TÙNG², LÊ HỒNG MINH³, NGUYỄN HỮU ĐỨC³

¹Trung tâm Công nghệ vật liệu và bức xạ; ²Trung tâm Công nghệ Nhiên liệu hạt nhân, ³Phòng ứng dụng công nghệ, phân tích và dịch vụ, viện Công nghệ xạ hiếm, 48 Láng Hạ-Đống Đa-Hà Nội

E-mail: hoangthi.hus@gmail.com

Tóm tắt: Trong báo cáo này, chúng tôi đã tổng quan các ứng dụng của công nghệ chùm điện tử (electron beam technology - EBT) xử lý SO₂ và NO_x trong khí thải nhà máy nhiệt điện đốt than. Kết quả cho thấy ở liều hấp thụ 8-12 kGy: 90% SO₂ và 70% NO_x đã được xử lý. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu cũng đã tổng quan các ứng dụng khác của EBT trong xử lý các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (volatile organic compounds – VOCs) và biến tính vật liệu polyme. Đối với VOCs, EBT cho thấy khả năng xử lý etylen trong bảo quản hoa quả, dioxin trong khí thải đốt rác y tế. Với đối tượng vật liệu polyme, EBT biến tính sợi polypropylen (PP) làm tăng khả năng bắt màu với các chất nhuộm cation thông dụng và biến tính màng polyetylen (PE) cùng với phức chất đất hiếm europi làm tăng khả năng chuyển hoá tia cực tím có hại sang ánh sáng đỏ hỗ trợ cây phát triển tốt. Các hướng ứng dụng này đều đã được viện Công nghệ xạ hiếm (ITRRE) xây dựng đề tài cấp bộ và đề xuất lên viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam (VINATOM) giai đoạn 2019-2020.

Từ khóa: Công nghệ chùm điện tử (EBT), khí thải nhiệt điện đốt than, SO₂, NO_x, hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs), polypropylen (PP), polyetylen (PE), phức chất đất hiếm europi.

1. MỞ ĐẦU

1.1. Luận giải về lựa chọn công nghệ chùm điện tử EBT làm hướng nghiên cứu dài hạn

Ngày 22/11/2016, quốc hội đã thông qua chủ trương dừng thực hiện Dự án điện hạt nhân Ninh Thuận. Các lý do đã được công bố, trong đó quan trọng nhất là nước ta đang cần nguồn vốn lớn để đầu tư phát triển các dự án cơ sở hạ tầng đồng bộ, hiện đại để tạo động lực cho phát triển kinh tế-xã hội của đất nước, cũng như nguồn vốn để giải quyết các vấn đề do biến đổi khí hậu gây ra.[1]

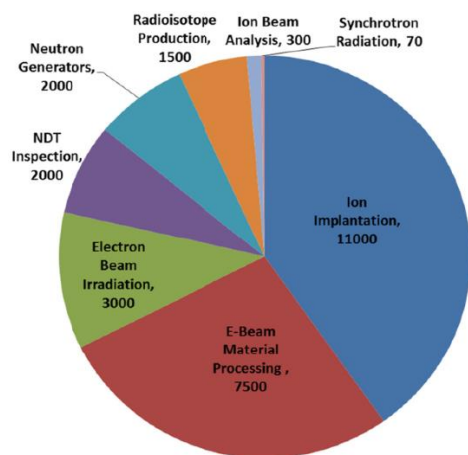
Trước tình hình đó, viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam (Vietnam Atomic Energy Institute – VINATOM) đã khuyến khích các đơn vị trực thuộc chuyển hướng nghiên cứu tập trung sang lĩnh vực ứng dụng công nghệ hạt nhân trong xử lý môi trường, công nghiệp và các lĩnh vực khác phục vụ đời sống, kinh tế, xã hội. Đặc biệt là ứng dụng khoa học và công nghệ hạt nhân trong nông nghiệp để đối phó với vấn đề biến đổi khí hậu lớn đang diễn ra mà nông nghiệp phải chịu ảnh hưởng thiệt hại nhiều nhất. Nắm bắt tình hình mới cùng với gợi ý từ VINATOM, viện Công nghệ xạ hiếm (Institute of Technology for Radioactive and rare elements – ITRRE) đã tổng quan sơ lược ban đầu để lựa chọn EBT cho mục đích nghiên cứu lâu dài do EBT là công nghệ bức xạ đặc trưng của ngành, có những ưu điểm vượt trội so với công nghệ chiếu xạ gamma cũng như các nguồn phóng xạ truyền thống khác như: 1) An toàn, không yêu cầu cao về an ninh, vận chuyển hoặc xử lý; 2) Không phát thải sản phẩm phóng xạ thứ cấp; và 3) Tính linh hoạt trong việc thay đổi liều chiếu bằng việc thay đổi mức năng lượng và cường độ dòng EB dễ dàng...[2] So sánh với các công nghệ truyền thống trong các lĩnh vực khác như cơ học, vật lý và hoá học, EBT đều có những ưu điểm nhất định và đã được thế giới ứng dụng sâu rộng trong nhiều lĩnh vực. Tiềm năng của EBT là rất lớn, tại thời điểm hiện tại vẫn đang được thế giới tập trung nghiên cứu và phát triển.

1.2. Tổng quan thiết bị EB trên thế giới và ứng dụng EBT trong công nghiệp

Trên thế giới có khoảng 70 nhà cung cấp máy gia tốc EB, với khoảng hơn 27000 thiết bị gia tốc đã được bán ra, trong đó có hơn 20000 thiết bị vẫn còn đang hoạt động (2010). Trong đó phần lớn là gia tốc EB với 7500 thiết bị EB dành cho xử lý vật liệu (EB material processing – EBMP) và 3000 cho các ứng dụng về chiếu xạ (EB irradiation - EBI)[3]. Theo thống kê tại Châu Á 2019, số lượng máy gia tốc tại Nhật Bản và Trung Quốc là nhiều nhất với hơn 400 thiết bị, xếp sau là Hàn Quốc 42 thiết bị, Ấn độ 20 thiết bị. Tại Việt Nam có khoảng 9 thiết bị máy gia tốc[4].

Bảng 1: Thống kê các máy gia tốc và nguồn gamma tại 1 số nước Châu Á (2019)[4].

Quốc gia	Accelerator
Nhật Bản	400+
Trung Quốc	400+
Hàn Quốc	42
Ấn Độ	20
Thái Lan	10
Malaysia	5
Việt Nam	9



Hình 1: Tổng số máy gia tốc trên thế giới (2010)[3]

Các thiết bị EB chiếu xạ (3000 máy – năm 2010) được ứng dụng trong 3 nhóm ngành chính: 1) Khâu mạch cho các chất polyme (ứng dụng lớn nhất); 2) Khử trùng thực phẩm, thiết bị y tế; và 3) Chiếu xạ thực phẩm và chất thải (ứng dụng tiềm năng nhất). Với ứng dụng khâu mạch cho vật liệu polyme, số thiết bị EB sử dụng chiếm hơn 1 nửa[4]. Tùy ứng dụng cụ thể, cần máy gia tốc EB có mức năng lượng cũng như mức liều chiếu khác nhau.

Mức năng lượng của máy gia tốc EB chia làm 3 nhóm thấp, trung và cao[5]. Mỗi ứng dụng khác nhau cần mức năng lượng khác nhau. Vấn đề liều chiếu cũng rất quan trọng, mỗi ứng dụng cần khoảng liều chiếu khác nhau[6] như xử lý khí thải khoảng 10-75 kGy, phân hủy VOCs khoảng 5-12 kGy, biến tính vật liệu polyme khoảng 25-75 kGy.

1.3. Tình hình ứng dụng EBT tại Việt Nam

Ở Việt Nam, EBT chỉ mới được ứng dụng trong 1 số ít lĩnh vực, chủ yếu trong: 1) Y tế để xạ trị, tiệt trùng (01 máy gia tốc Primus–Siemens tại bệnh viện K Hà Nội); 2) Công nghiệp thực phẩm (01 máy chiếu xạ UERL-10-15S2 thuộc trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ - VINAGAMA, 01 máy chiếu tại công ty Sơn Sơn...); và 3) Phục vụ trong nghiên cứu, phân tích (01 máy gia tốc Microtron MT-17 do Liên Xô chế tạo tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Các ứng dụng khác của EBT tại Việt Nam như xử lý khí thải nhiệt điện than, VOCs và biến tính vật liệu là vấn đề hoàn toàn mới, các nghiên cứu trong nước còn đang rất hạn chế.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP

Phương pháp nghiên cứu này trong báo cáo này là phương pháp tổng quan tài liệu. Trên cơ sở ứng dụng công nghệ bức xạ trong các lĩnh vực đời sống, kinh tế, xã hội Việt Nam sau giai đoạn dừng điện hạt nhân Ninh Thuận. ITRRE đã đứng trước việc chọn lựa rất nhiều các hướng nghiên cứu khác nhau. Tuy nhiên dựa trên chuyên môn Hoá học, tình hình thực tiễn cơ sở vật chất tại IRRE, tình hình thực tiễn trong nước, các đối tượng đã được lựa chọn để nghiên cứu lâu dài là: 1) SO₂, NO_x trong khí thải nhiệt điện than; 2) Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi VOCs như etylen trong bảo quản hoa quả, dioxin trong khí thải đốt rác sinh hoạt...; và 3) Vật liệu polyme như sợi polypropylen (PP) trong công nghiệp nhuộm, màng polyetylen (PE) ứng dụng làm nhà kính trong nông nghiệp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Loại bỏ SO₂, NO_x trong khí thải đốt than

3.1.1. Tình hình thực tiễn và nghiên cứu trong nước

Sau khi dừng dự án điện hạt nhân Ninh Thuận (2016), việc phát triển nhiệt điện than (NĐT) đã được đưa ra và chiếm vai trò chủ đạo [7]. Các nhà máy NĐT có ưu điểm nhất định, tuy nhiên phát thải SO₂, NO_x lại là vấn đề lớn. Từ 2016 đến 2018, SO₂ và NO_x trong không khí đã tăng khoảng 6 lần, trong số đó 80% đến từ NĐT [8].

Tại Việt Nam, công nghệ xử lý SO₂ và NO_x đang sử dụng là nhóm các phương pháp Hoá học truyền thống, có khả năng loại bỏ SO₂ với giá thành thấp, hiệu quả cao, hiệu suất lên đến 95-100% bằng cách sử dụng dung dịch sữa vôi và tháp rửa khí rỗng. Đối với NO_x, đòi hỏi hệ thiết bị khử NH₃ với xúc tác V₂O₅, nhiệt độ làm việc cao (425-650°C), tiêu tốn năng lượng để cấp nhiệt cho khí thải. Ngoài ra còn có rất nhiều hạn chế khác như hệ thiết bị lớn, phức tạp, đắt tiền, xúc tác dễ bị ngộ độc SO₂, kẽm, phốt pho...

3.1.2. Tổng quan ứng dụng EB xử lý SO₂, NO_x trên thế giới

Ứng dụng EBT xử lý khí thải đã được phát triển đầu tiên tại Nhật Bản vào những năm 1970. Sau đó, các nhà máy quy mô cận công nghiệp (pilot) được xây dựng và thử nghiệm tại Nhật Bản, Hoa Kỳ, Đức và Ba Lan vào những năm 1980. Đến cuối những năm 1990, Trung Quốc, Ba Lan đưa EBT lên mức độ xử lý công nghiệp.

3.1.2.1. Lý thuyết quá trình xử lý SO₂, NO_x bằng EBT

Khi khí thải được chiếu chùm điện tử, các electron nhanh gây ra quá trình ion hóa và kích thích các phân tử N₂, H₂O và O₂ trong khí mang tạo thành các ion, gốc tự do và electron thứ cấp. Các gốc tự do mới sinh có tính oxi hoá mạnh, oxi hoá SO₂ và NO_x tạo thành SO₃, N₂O₅/N₂O₄. Khi có mặt của hơi nước và NH₃, các chất trung gian này phản ứng tạo thành các sản phẩm phân bón là (NH₄)₂SO₄ và NH₄NO₃ tương ứng [9]. Hiệu suất và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất loại bỏ SO₂/NO_x đã được đưa ra bởi A. G. Chmielewski (2000) [10]:

$$\eta_{SO_2}^m = 0.96(144.9787 - 1.12341T_{pn} + 0.00267T_{pn}^2) \cdot (0.85732 + 0.01423H)(0.98528 + 0.00226D)(1.1777 - 0.79092/\tau) \quad (3)$$

$$\eta_{NO_x}^m = 80.417(1 - e^{-0.2587D})(1.03495 - 0.00007[NO_x]_0) \quad (4)$$

Bảng 2: Các thông số ảnh hưởng đến hiệu suất loại bỏ SO₂/NO_x [10]

Nhiệt độ khí vào T _{pn} [°C]	Thể tích hơi nước H [% thể tích]	Liều hấp thụ D[kGy]	Nồng độ NO _x vào [NO _x] ₀ [ppm]	Thời gian chiều trung bình τ [s]	Tốc độ dòng khí Q _{sp} [m ³ /h]	Tỉ lệ NH ₃ α
54.9-78.8	6.7-12.4	2.8-12.7	127-216	3.56-14.43	4216-17082	0.87-0.93

3.1.2.2. Thực tế xử lý SO₂, NO_x quy mô cận công nghiệp và công nghiệp

Trên thế giới có 8 nhà máy xử lý SO₂ và NO_x quy mô công nghiệp, trong đó 3 ở Trung Quốc, 2 ở Nhật Bản, 1 ở Ukraina, 1 ở Ba Lan và 1 ở Bungary. Ở quy mô cận công nghiệp (pilot), có khoảng 11 cơ sở tại Hoa Kỳ, Nhật Bản, Trung Quốc, Đức và Ba Lan [11]. Từ các báo cáo vận hành tại các nhà máy, kết quả cho hiệu suất loại bỏ của SO₂-NO_x cao nhất lên đến 90% và 70% tương ứng tại liều hấp thụ cao 8-12 kGy [12]. Tại liều hấp thụ thấp hơn (3-4 kGy), hiệu suất loại bỏ NO_x là tương đối thấp, dao động 10 – 55% [13, 14].

3.1.3. Thảo luận

Hiệu suất xử lý khí thải đốt than của EBT là tương đối cao, có thể loại bỏ 80-90% SO₂ và 70% NO_x (8-12 kGy) ở quy mô công nghiệp. Cùng với các ưu điểm vốn có của EBT đã đưa ra và sự phát triển nhanh của khoa học và công nghệ, ứng dụng EBT trong xử lý SO₂, NO_x tại Việt Nam hứa hẹn tiềm năng lớn, khả năng ứng dụng cao.

3.2. Phân huỷ hợp chất hữu cơ dễ bay hơi VOCs

Theo định nghĩa của Ủy ban Châu Âu: “VOCs là bất cứ chất hữu cơ nào có nhiệt độ sôi nhỏ hơn hoặc bằng 250°C ở điều kiện áp suất tiêu chuẩn”. Tuy nhiên Hoa Kỳ kiểm soát VOCs liên quan đến việc hình thành O₃ từ các phản ứng quang hóa nên một số chất như metan, etan, CFCs, CHFCs... không được phân loại trong nhóm VOCs.

3.2.1. Tình hình thực tiễn và nghiên cứu trong nước

Tại Việt Nam, các khảo sát hàm lượng benzen, toluen, etylbenzen, xylen (BTEX) và các hợp chất hữu cơ đa vòng giáp cạnh (PAHs) tại các đô thị tương đối cao. Nguồn chính của BTEX là từ hoạt động giao thông, phân phối, lưu trữ xăng; trong khi đó PAHs đến từ các quá trình cháy không hoàn toàn các hợp chất hữu cơ.

Đã có nhiều nghiên cứu xử lý VOCs trong nước, tiêu biểu là nghiên cứu của PGS. TS. Lê Văn Tiếp, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Nghiên cứu này đã xây dựng mô hình plasma-xúc tác γ -Al₂O₃ loại bỏ toluen ở quy mô pilot. Một nghiên cứu khác là đề tài: “Nghiên cứu xử lý các hợp chất dung môi hữu cơ (DMHC) bằng phương pháp ion hoá trong các phân xưởng in” (2016-2017). Kết quả đã ứng dụng hệ thống ion hoá tại phân xưởng in tờ rời, công ty CP in Công đoàn đạt hiệu quả phân huỷ 59,7% xylen, 34,8% toluen, 15,7% methanol và 23,2% đối với tổng DMHC.

3.2.2. Tổng quan nghiên cứu trên thế giới

Có nhiều các nghiên cứu trên thế giới về phân huỷ VOCs bằng EB. Hầu hết các nghiên cứu này chỉ ra rằng, hiệu suất loại bỏ VOCs tăng lên khi giảm nồng độ khí đầu vào và tăng liều hấp thụ [15, 16]. Một số các điều kiện ảnh hưởng khác cũng đã được xét đến, như 1) Khí nền: Hiệu quả N₂ > không khí > 1,027% NO/N₂ [17]; 2) Độ ẩm: tăng hiệu suất loại bỏ lên 5-10% và 15-20% [16]; 3) Loại VOCs (béo và vòng thơm): C₁₀H₂₂ > C₆H₁₄ > C₄H₁₀ > CH₄; benzen < toluen < etybenzen < p-xylen; và 4) Nhiệt độ khí đầu vào: hiệu suất phân huỷ tối ưu và không thay đổi nhiều trong khoảng nhiệt độ 30-130°C.

3.2.3. Phân huỷ Etylen trong quá trình bảo quản hoa quả tươi sau thu hoạch

Etylen cũng là 1 chất thuộc nhóm VOCs, không độc hại với con người, có tác dụng làm chín nhanh hoa quả. Trong 1 số trường hợp, tính chất này của etylen gây thiệt hại lớn về kinh tế, nhất là đối với Việt Nam, một nước có thế mạnh về sản xuất nông nghiệp. Để hạn chế etylen sinh ra làm chín sớm hoa quả, các chất 1-MCP (1-Methylcyclopropene) và KMnO₄ được đóng gói cùng hoa quả trong môi trường kín. Tuy nhiên, các chất hấp thụ trên chỉ có tác dụng trong một thời gian ngắn nhất định.

Trên thế giới, EBT đã được sử dụng phân huỷ etylen ở mức liều hấp thụ thấp và đặc biệt không chiếu trực tiếp bức xạ lên hoa quả. Theo các tác giả Ali [18], Yongxia Sun và A. G. Chmielewski [19], khi EB tương tác với môi trường khí ẩm (có hơi nước) sẽ hình thành của các gốc tự do O* [20] và OH* [21, 22] đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình oxi hóa loại bỏ C₂H₄ hoàn toàn tạo thành khí CO₂ và nước.

3.2.4. Phân huỷ Dioxin trong khí thải đốt rác sinh hoạt

Trong VOCs, độc hại nhất phải kể đến là hợp chất dioxin và các hợp chất có độc tính tương tự dioxin (Dioxin and related compounds - DRCs). DRCs phổ biến nhất là polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) và polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), gọi chung là PCDD/Fs. Giới hạn PCDD/Fs khuyến cáo trong cơ thể con người là 0,001 pg/kg [23]. PCDD/Fs phát thải từ đốt cháy nhiên liệu hữu cơ chứa clo, đốt than, đốt rác thải y tế, khí thải nhà máy thiêu kết, xi măng, luyện kim... [24]

Tại Việt Nam, các kết quả phân tích mẫu khí thải lò đốt rác công nghiệp và y tế tại Hà Nội, TPHCM đều có chỉ số tổng nồng độ độc tương đương (Concentration of Toxic Equivalent – TEQ) vượt mức cho phép. Cá biệt ở Hải Dương, mẫu khí thải lò đốt rác thải công nghiệp có

TEQ cao nhất vượt mức cho phép 81 lần. Bên cạnh khí thải, mẫu nước thải ở TPHCM vượt ngưỡng 5.000 lần so với tiêu chuẩn DRCs của Nhật Bản 10 pg/Nm^3 (Việt nam chưa có QCVN về DRCs trong nước thải)...[25-31].

Trên thế giới, các nghiên cứu phân huỷ PCDD/Fs bằng EBT đã được thực hiện. Lý thuyết mô tả quá trình phân huỷ dioxin được nghiên cứu bởi Gerasimov 2007[32] dựa trên mô hình phân huỷ hidro thơm đa vòng (polycyclic aromatic hydrocarbons - PAHs). Thực nghiệm phân huỷ DRCs được thực hiện bởi Paur et al., 1998[33]; Hirota et al., 2003[34]. Các kết quả cho thấy, PCDD/Fs có thể loại bỏ khỏi khí thải đốt rác thải rắn với hiệu suất 90% tại liều hấp thụ 8 kGy. Để đạt hiệu suất ~100% cần liều cao khoảng 20 kGy. Sản phẩm phụ sinh ra sau khi phân huỷ dioxin là chlorinated phenols có nồng độ $<1 \text{ ppb}$ là không đáng kể, có thể loại bỏ hoàn toàn khi tăng liều hấp thụ $>20 \text{ kGy}$.

3.2.5. Thảo luận

Các kết quả cho thấy EBT có khả năng phân huỷ VOCs hiệu suất cao ngay tại nhiệt độ phòng, đặc biệt là trường hợp của các hợp chất DRCs. So với công nghệ hoá học cần nhiệt độ cao $>1000^\circ\text{C}$ mới có thể phân huỷ hoàn toàn DRCs, EBT là công nghệ có ưu điểm vượt trội. Đối với trường hợp phân huỷ etylen, EBT cũng có những lợi thế nhất định như Nếu có thể ứng dụng EBT để giải quyết các vấn đề ô nhiễm VOCs trong khí thải nhiệt điện than, etylen trong bảo quản hoa quả và dioxin ô nhiễm trong khói thải đốt rác y tế như ITRRE đã đề xuất, các hướng này hoàn toàn có thể trở thành các hướng nghiên cứu và ứng dụng lớn, giải quyết các vấn đề về bảo quản hoa quả trong xuất khẩu và ô nhiễm môi trường.

3.3. Biến tính vật liệu polyme

3.3.1. Tính hình thực tiễn và nghiên cứu trong nước

Trong nước, đã có 1 số ít các nghiên cứu ban đầu ứng dụng EBT trong biến tính vật liệu polyme, tiêu biểu nhất là đề tài: “Áp dụng Công nghệ bức xạ biến tính vật liệu polymer” của TS. Trần Minh Quỳnh, trung tâm chiếu xạ Hà Nội. Kết quả đã: 1) Nghiên cứu ứng dụng công nghệ khâu mạch bức xạ tạo màng bảo quản một số sản phẩm nông nghiệp; 2) Nghiên cứu về kỹ thuật chiếu xạ cắt mạch các polysaccharide tạo các chất có hoạt tính sinh học dùng trong nông nghiệp; và 3) Nghiên cứu các phương pháp chế tạo, đặc tính và ứng dụng vật liệu hydrogel bằng công nghệ bức xạ. Ngoài ra, nghiên cứu chế tạo loại ống co nhiệt từ vật liệu polyetylen tỷ trọng thấp đã được tiến hành bởi TS. Đặng Đức Nhận. Kết quả đã xây dựng được quy trình, tạo dựng một số thiết bị chế tạo tối thiểu.

3.3.2. Tổng quan nghiên cứu trên thế giới

Hoá học bức xạ và tác dụng của bức xạ lên polyme đã được nghiên cứu từ thập niên 40 của thế kỉ 20. Từ 1940 – 1950, khám phá ra hiện khâu mạch và suy biến của polyme khi tiếp xúc với bức xạ. Sau 1950, công ty đầu tiên phát triển các sản phẩm khâu mạch bức xạ được thành lập, các sản phẩm đã được thương mại hoá là dây polyetylen (PE) cách điện chống cháy, cáp đồng trục PE dạng bọt và ống PE chống cháy-co nhiệt. Khách hàng đầu tiên là quân đội vì đặc điểm nhẹ, hiệu suất vượt trội của các sản phẩm chiếu xạ so với các sản phẩm polyme thông thường[35]. Sang những năm 1960, 2 cuốn sách quan trọng đầu tiên về hoá học phóng xạ về polyme viết bởi tác giả Charlesby[36] và Chapiro[37] được công bố. Charlesby đã có những ảnh hưởng lớn, nhiều bằng sáng chế và có nỗ lực rất lớn để quảng bá công nghệ, do đó ông được coi là nhà tiên phong của hoá học phóng xạ của polyme trên thế giới. Từ 1970, xử lý bức xạ cho polyme được phát triển thành một ngành công nghiệp riêng.

3.3.3. Biến tính sợi polypropylen (PP) trong công nghiệp nhuộm vải

Sợi PP có độ bền cơ học cao, khả năng chống bám bẩn tốt, mật độ thấp và không phân cực. Tuy nhiên tính chất sợi PP là kỵ nước nên khả năng nhuộm màu kém, do đó sợi PP bị hạn chế các ứng dụng trong ngành may mặc. Để cải thiện tính chất nhuộm, bề mặt sợi PP đã được nghiên cứu để ghép các các nhóm chức ưa nước, thông dụng nhất là nhóm C=O [38-47]. Một

số các nhóm chức khác như -OH, -COOH, -COO có tính chất tương tự [48-54]. Gần đây, tác giả Kim (2009)[55] nghiên cứu ghép bức xạ nhóm sulfonic lên sợi PP bằng EB, sau đó đánh giá tính chất nhuộm của PP sau khi chiếu xạ EB với một số thuốc nhuộm cation thông dụng. Kết quả cho thấy khả năng nhuộm tốt nhất khi sợi PP được gắn với nhóm sulfonic tại khoảng liều hấp thụ 30-75 kGy.

3.3.4. Biến tính màng polyetylen (PE) trong nông nghiệp

Trong nông nghiệp, ánh sáng xanh dương (450 nm) và ánh sáng đỏ (620 nm) đều có tác dụng hỗ trợ cây phát triển. Ngoài vùng khả kiến, bước sóng ngắn vùng cực tím (UV) rất có hại cho cây trồng. Cũng theo các nghiên cứu khác, ion phức chất đất hiếm Eu^{3+} có khả năng chuyển hoá ánh sáng vùng bước sóng ngắn như UV sang vùng ánh sáng đỏ. Việc gắn phức chất Europi lên bề mặt màng PE giúp quá trình chuyển hoá ánh sáng có lợi cho cây phát triển, tăng năng suất cây trồng. Đặc biệt có ý nghĩa trong thời điểm nước ta đang muốn phát triển nền nông nghiệp ứng dụng công nghệ cao.

Trên thế giới, phương pháp chiếu xạ đã được sử dụng để biến tính cấu trúc của vật liệu. Nhóm tác giả Seong-Ho Choi (2003)[56] và cộng sự đã biến tính polyethylene và cấy ghép với monome acrylic axit bằng phương pháp chiếu xạ polyme với gamma để chế tạo màng polyetylen chứa phức chất europi acrylat. Kết quả cho thấy các điều kiện ghép bức xạ tối ưu: liều hấp thụ 30 kGy, thời gian chiếu 30 phút, nhiệt độ chiếu 70°C. Sau đó, màng PE đã ghép AAc được nhúng trong dung dịch NaOH 1,0% tại nhiệt độ thường để chuyển hoá nhóm -COOH thành -COONa. Cuối cùng màng PE được nhúng trong dung dịch nitrat đất hiếm (Eu, Gd, Tb và Dy) nồng độ 1000 $\mu\text{g/mL}$ ở 50°C ở để tiến hành tạo phức chất đất hiếm Europi với nhóm -COO.

3.3.5. Thảo luận

Các kết quả cho thấy EBT có khả năng thực hiện các phản ứng ghép nhóm chức lên trên mạch polyme tương đối dễ dàng với ưu điểm lớn nhất là có thể thực hiện phản ứng ghép ngay tại nhiệt độ phòng. Ngoài ra khả năng thay đổi liều chiếu dễ dàng, chi phí vận hành thấp... làm cho EBT chiếm ưu thế so với các công nghệ truyền thống khác.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng quan ứng dụng EBT và xây dựng 3 hướng nghiên cứu lâu dài là loại bỏ SO_2 , NO_x trong khí thải nhiệt điện than; phân huỷ VOCs với các hợp chất hữu cơ béo và vòng thơm thông dụng, trong đó đặc biệt là phân huỷ etylen ứng dụng trong bảo quản hoa quả và dioxin trong khí thải đốt rác thải y tế-sinh hoạt; biến tính vật liệu polyme như ghép nhóm chức sunfo lên sợi PP làm tăng khả năng nhuộm với các thuốc nhuộm ưa nước và ghép phức chất Europi lên màng PE làm tăng khả năng chuyển hoá ánh sáng từ tia cực tím về vùng ánh sáng đỏ có lợi cho sự phát triển của cây trồng. Các kết quả tổng quan cho thấy các hướng ứng dụng này đã được nghiên cứu và triển khai nhiều trên thế giới, quan trọng hơn là phù hợp với chuyên môn Hoá học, cơ sở vật chất của ITRRE, và phù hợp với thực tiễn nghiên cứu cũng như thị trường trong nước. Các hướng nghiên cứu lâu dài này khả năng ứng dụng tại thị trường trong nước cao, giải quyết những vấn đề đang còn tồn tại nhiều năm nay.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. c. thương, (22/11/2016). *Quốc hội quyết dừng dự án điện hạt nhân Ninh Thuận*. Available: <https://moit.gov.vn/tin-chi-tiet/-/chi-tiet/quoc-hoi-quyet-dung-du-an-%C4%91ien-hat-nhan-ninh-thuan-108492-22.html>
- [2] I. E-beam Services. (20/05/2015). *Advantages of Electron Beam over Gamma*. Available: <https://ebeamservices.com/resources/advantages-of-electron-beam-over-gamma/>
- [3] R. W. Hamm, "INDUSTRIAL ACCELERATORS," in *IPAC-13*, Shanghai, People's Republic of China, 2013.
- [4] "The business and science of radiation processing in 2019," 2019.
- [5] R. W. Hamm and M. E. Hamm, "Industrial Accelerators," in *Proceedings of the 4th International Particle Accelerator Conference - IPAC2013*, Shanghai, China, 2013.

- [6] M. Letournel, "Industrial Electron Accelerators," in *Electrostatic Accelerators: Fundamentals and Applications*, R. Hellborg, Ed.: Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [7] N. I. V. Nam. (22/11/2016). *Vai trò của nhiệt điện than trong hệ thống năng lượng quốc gia*. Available: <http://nangluongvietnam.vn/news/vn/nhan-dinh-phan-bien-kien-nghi/vai-tro-cua-nhiet-dien-than-trong-he-thong-nang-luong-quoc-gia.html>
- [8] T. Thuần. (17/12/2019). *Khí thải điện than đang tác động mạnh tới ô nhiễm ở Hà Nội?* Available: <https://www.thiennhien.net/2019/12/17/khi-thai-dien-than-dang-tac-dong-manh-toi-o-nhiem-o-ha-noi/>
- [9] A. G. CHMIELEWSKI, "Electron beams for power plant flue gas treatment," 1997.
- [10] A. G. Chmielewski, B. Tymiński, A. Dobrowolski, E. Iller, Z. Zimek, and J. Licki, "Empirical models for NOx and SO2 removal in a double stage flue gas irradiation process," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 57, no. 3, pp. 527-530, 2000/03/01 2000.
- [11] J.K.Kim, B.Han, Y.R.Kim, N. Doutzkinov, and K. Nikolov, "E-Beam Flue Gas Treatment Plant for "Svilozha Power Station" in Bulgaria: Engineering Consideration & Cost Evaluation," in *International Topical Meeting on Nuclear Research Applications and Utilization of Accelerators*, Vienna, Austria, 2009: International Atomic Energy Agency.
- [12] B. Tyminski and A. Pawelec, "Economic evaluation of electron beam flue gas treatment," in *Technical meeting on radiation treatment of gaseous and liquid effluents for contaminant removal*, Sofia (Bulgaria), 7-10 Sep 2004, vol. 37, no. 26, pp. 25-34: International Atomic Energy Agency (IAEA) 2005.
- [13] R. W. Hamm and M. E. Hamm, *Industrial Accelerators and Their Applications*. World Scientific Publishing Company, 2012.
- [14] B. J. Mao, "Process of Flue Gas Desulphuration with Electron Beam Irradiation in China," in *Technical meeting on radiation treatment of gaseous and liquid effluents for contaminant removal; Sofia (Bulgaria)*, 2004, vol. 37, no. 26, pp. 45-51: International Atomic Energy Agency (IAEA) 2005.
- [15] K.-J. Kim, J.-C. Kim, J. Kim, and Y. Sunwoo, "Development of hybrid technology using E-beam and catalyst for aromatic VOCs control," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 73, no. 2, pp. 85-90, 2005/06/01/ 2005.
- [16] J.-C. Kim, "Factors affecting aromatic VOC removal by electron beam treatment," 2002.
- [17] Y. Sun, A. Chmielewski, S. Bułka, and Z. Zimek, "Influence of Base Gas Mixture on Decomposition of 1,4Dichlorobenzene in an Electron Beam Generated Plasma Reactor," *Plasma Chemistry and Plasma Processing - PLASMA CHEM PLASMA PROCESS*, vol. 26, pp. 347-359, 08/01 2006.
- [18] A. Ali, "On electron beam ionization of air and chemical reactions for disturbed air deionization," NAVAL RESEARCH LAB WASHINGTON DC1981.
- [19] Y. Sun and A. Chmielewski, "Organic Pollutants Treatment from Air Using Electron Beam Generated Nonthermal Plasma ♦ Overview," 2012.
- [20] T. L. Nguyen, L. Vereecken, X. J. Hou, M. T. Nguyen, and J. Peeters, "Potential energy surfaces, product distributions and thermal rate coefficients of the reaction of O(3P) with C2H4(X1Ag): a comprehensive theoretical study," (in eng), *J Phys Chem A*, vol. 109, no. 33, pp. 7489-99, Aug 25 2005.
- [21] R. Atkinson, "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions," *Chemical Reviews*, vol. 86, no. 1, pp. 69-201, 1986/02/01 1986.
- [22] J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein, and J. A. Miller, "Reaction of Ethylene with Hydroxyl Radicals: A Theoretical Study," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 21, pp. 6960-6970, 2006/06/01 2006.
- [23] C. Rodriguez *et al.*, "Dioxins, furans and PCBs in recycled water for indirect potable reuse," vol. 5, no. 5, pp. 356-367, 2008.
- [24] P. S. Kulkarni, J. G. Crespo, and C. A. J. E. i. Afonso, "Dioxins sources and current remediation technologies—a review," vol. 34, no. 1, pp. 139-153, 2008.
- [25] M. Thắng. (12/05/2015). *Ô nhiễm dioxin từ nhà máy xử lý rác thải*. Available: <http://cem.gov.vn/dioxin-va-doc-chat/o-nhiem-dioxin-tu-nha-may-xu-ly-rac-thai-2>
- [26] K. HÀO. (26/11/2017). *Hiểm họa ung thư, dị tật từ xử lý rác bằng công nghệ đốt lạc hậu*. Available: <http://www.moitruongdothidanang.com.vn/news/view/hiem-hoa-ung-thu-di-tat-tu-xu-ly-rac-bang-cong-nghe-dot-lac-hau.html>
- [27] L. Quỳnh, "Nguy cơ "làn sóng" phát thải dioxin vì đốt rác phát điện," 08/10/2018.
- [28] G. Bách. (24/03/2020). *Lò đốt rác thải của Nhà máy rác Cà Mau thông số Dioxin vượt ngưỡng cho phép*. Available: <https://thanhnien.vn/thoi-su/lo-dot-rac-thai-cua-nha-may-rac-ca-mau-thong-so-dioxin-vuot-nguoc-cho-phet-1200755.html>
- [29] D. Đ. Tường. (06/03/2020). *Cái lò không có lỗi, lỗi là do chúng đã được sử dụng như thế nào*. Available: <https://nongnghiep.vn/cai-lo-khong-co-loi-loi-la-do-chung-da-duoc-su-dung-nhu-the-nao-d259109.html>
- [30] X. Cao. (11/09/2017). *Lò đốt rác tiền tỉ xả khói độc ra môi trường*. Available: <http://cand.com.vn/dieu-tra-theo-don-ban-doc/Lo-dot-rac-tien-ti-xa-khoi-doc-ra-moi-truong-457513/>
- [31] D. Đ. Tường. (28/02/2020). *Nam Định, trăm lò rác có nguy cơ thải dioxin - [Bài IV] Màu của khói*. Available: <https://nongnghiep.vn/nam-dinh-tram-lo-rac-co-nguy-co-thai-dioxin--bai-iv-mau-cua-khoi-d258536.html>

- [32] G. J. R. P. Gerasimov and Chemistry, "Modelling study of electron-beam polycyclic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons treatment," vol. 76, no. 1, pp. 27-36, 2007.
- [33] H. R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, and K. Jay, "Electron beam induced decomposition of chlorinated aromatic compounds in waste incinerator offgas," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 52, no. 1, pp. 355-359, 1998/06/01/ 1998.
- [34] K. Hirota *et al.*, "Application of electron beam for the reduction of PCDD/F emission from municipal solid waste incinerators," vol. 37, no. 14, pp. 3164-3170, 2003.
- [35] P. M. J. I. J. o. R. A. Cook, R. P. Instrumentation. Part C, and Chemistry, "Impact and benefit of radiation technology," vol. 35, no. 1-3, pp. 7-8, 1990.
- [36] A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers' Pergamon," ed: London, 1960.
- [37] A. J. N. Y. I. Chapiro, "Radiation chemistry of polymeric systems," 1962.
- [38] D. Timus, C. Cincu, D. Bradley, G. Craciun, E. J. A. R. Mateescu, and Isotopes, "Modification of some properties of polyamide-6 by electron beam induced grafting," vol. 53, no. 4-5, pp. 937-944, 2000.
- [39] E. Iller, A. Kukielka, H. Stupińska, W. J. R. P. Mikołajczyk, and Chemistry, "Electron-beam stimulation of the reactivity of cellulose pulps for production of derivatives," vol. 63, no. 3-6, pp. 253-257, 2002.
- [40] B. Zsigmond, L. Halasz, T. J. R. P. Czvikovszky, and Chemistry, "Electron beam processing of carbon fibre reinforced braided composites," vol. 67, no. 3-4, pp. 441-445, 2003.
- [41] D. Leonhardt, C. Muratore, S. G. Walton, R. A. J. S. Meger, and C. Technology, "Plasma enhanced surface treatments using electron beam-generated plasmas," vol. 188, pp. 299-306, 2004.
- [42] Z. J. R. P. Zagórski and Chemistry, "EB—crosslinking of elastomers, how does it compare with radiation crosslinking of other polymers?," vol. 71, no. 1-2, pp. 263-267, 2004.
- [43] A. W. M. El-Naggar, M. H. Zohdy, H. M. Said, M. S. El-Din, and D. M. J. A. s. s. Noval, "Pigment colors printing on cotton fabrics by surface coating induced by electron beam and thermal curing," vol. 241, no. 3-4, pp. 420-430, 2005.
- [44] M. S. Ibrahim, K. M. El Salmawi, and S. M. J. A. s. s. Ibrahim, "Electron-beam modification of textile fabrics for hydrophilic finishing," vol. 241, no. 3-4, pp. 309-320, 2005.
- [45] Y. Kondo, K. Miyazaki, Y. Yamaguchi, T. Sasaki, S. Irie, and K. J. E. p. j. Sakurai, "Mechanical properties of fiber reinforced styrene-butadiene rubbers using surface-modified UHMWPE fibers under EB irradiation," vol. 42, no. 5, pp. 1008-1014, 2006.
- [46] S. Mahapatra, D. Bodas, A. Mandale, S. Gangal, and V. J. M. L. Bhoraskar, "Electron beam induced surface cross-linking of functional monomers coated on silicon substrate," vol. 60, no. 11, pp. 1360-1365, 2006.
- [47] I. Vasiljeva, S. Mjakin, A. Makarov, A. Krasovsky, and A. J. A. s. s. Varlamov, "Electron beam induced modification of poly (ethylene terephthalate) films," vol. 252, no. 24, pp. 8768-8775, 2006.
- [48] R. J. A. P. Hirte, "Polypropylene fibers—Science and technology. Textile science and technology Vol. 5. Von M. AHMED. Amsterdam/Oxford/New York: Elsevier Scientific Publishing Company 1982. XIV, 766 S., geb., US \$139.50," vol. 34, no. 9, pp. 594-594, 1983.
- [49] S.-I. Hong, T.-S. Lee, N.-G. J. T. S. Lee, and Engineering, "The Graft Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride and Its Dyeability," vol. 27, no. 7, pp. 71-81, 1990.
- [50] Y. Kim and D. J. J. K. F. S. Chung, "AA/Modification of Polypropylene by AA/MA Graft Copolymerization," vol. 27, p. 50, 1990.
- [51] H. Kwon, J. Park, J. Choi, J. J. F. T. Kim, and Industry, "Development trend of dyeable polypropylene fiber," vol. 9, no. 3, pp. 301-311, 2005.
- [52] H.-Y. Yu, L.-Q. Liu, Z.-Q. Tang, M.-G. Yan, J.-S. Gu, and X.-W. J. J. o. M. S. Wei, "Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR: Air plasma treatment," vol. 311, no. 1-2, pp. 216-224, 2008.
- [53] H. Chen, X. Shi, Y. Zhu, Y. Zhang, and J. J. A. s. s. Xu, "Polypropylene surface modification by entrapment of polypropylene-graft-poly (butyl methacrylate)," vol. 254, no. 8, pp. 2521-2527, 2008.
- [54] S. W. Lee, Y. Bondar, and D. H. J. R. Han, "Retraction notice to "Synthesis of polypropylene fabric with sulfonate groups"[Radiat. Phys. Chem. 77 (2008) 503-510]," vol. 79, no. 8, pp. 915-915, 2010.
- [55] H. Kim and J.-S. Bae, "Modification of polypropylene fibers by electron beam irradiation. I. Evaluation of dyeing properties using cationic dyes," *Fibers and Polymers*, vol. 10, no. 3, pp. 320-324, 2009.
- [56] S. H. Choi, K. P. Lee, and S. H. J. J. o. a. p. s. Sohn, "Graft copolymer—lanthanide complexes obtained by radiation grafting on polyethylene film," vol. 87, no. 2, pp. 328-336, 2003.

OVERVIEW OF ELECTRON BEAM TECHNOLOGY (EBT) APPLICATIONS FOR SO₂-NO_x TREATMENT FROM COAL-FIRED POWER PLANT EMISSIONS, VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCs) TREATMENT AND MODIFIED POLYMER MATERIALS

HOANG XUAN THI¹, HOANG NHUAN¹, TRAN NGOC HA¹, HOANG VAN DUC¹,
NGUYEN VAN TUNG², LÊ HỒNG MINH³, NGUYEN HUU DUC³

¹Center for Material technology and Radiation; ²Center for Nuclear fuel technology; ³Department of technology, analysis and service application, Institute of Technology for Radioactive and rare elements (ITRRE), no. 48-Lang Ha street-Dong Da district-Hanoi-Vietnam.

E-mail: hoangthi.hus@gmail.com

Abstract: In this report, the applications of electron beam technology (EBT) for SO₂ and NO_x treatment in coal-fired power plant emissions was reviewed. The results showed that the removal efficiencies of SO₂ and NO_x at 8-12 kGy were 90, and 70%, respectively. In addition, other EBT applications for volatile organic compounds (VOCs) treatment and modified polymer materials were also reviewed. For VOCs, the EBT shows the ability for ethylene treatment in fruit preservation and dioxin emissions from medical waste incineration. For polymer materials, the EBT modified polypropylene (PP) fiber to increase the dyed ability by common cationic dyes and modified polyethylene (PE) films with europium complex to increase conversion from harmful ultraviolet (UV) to red light, which supports for plant growth. These application directions have been developed to ministry level projects by the Institute of Technology for Radioactive and rare elements (ITRRE) and proposed to the Vietnam Atomic Energy Institute (VINATOM) in the period of 2019 to 2020.

Keywords: *electron beam technology (EBT), coal-fired power plant emissions, SO₂, NO_x, volatile organic compounds (VOCs), polypropylene (PP), polyethylene (PE), europium complex.*