

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ QUỐC PHÒNG

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

LÂM VĨNH ÁNH

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ MỘT SỐ HỢP CHẤT
CLO HỮU CƠ BẰNG XÚC TÁC ĐỒNG OXIT

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC

HÀ NỘI 2011

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ QUỐC PHÒNG

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

LÂM VĨNH ÁNH

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ MỘT SỐ HỢP CHẤT
CLO HỮU CƠ BẰNG XÚC TÁC ĐỒNG OXIT**

Chuyên ngành : Hoá lý thuyết và Hoá lý

Mã số: 62 44 31 01

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- 1. GS. TS. NGUYỄN HỮU PHÚ**
- 2. PGS. TS ĐẶNG VĂN ĐƯỜNG**

HÀ NỘI 2011

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án này là hoàn toàn trung thực và chưa có tác giả nào công bố trong bất kỳ công trình nào khác./.

Hà Nội, ngày 21 tháng 3 năm 2011

NGHIÊN CỨU SINH

Lâm Vĩnh Ánh

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất tới GS.TS Nguyễn Hữu Phú và PGS.TS Đặng Văn Đường đã tận tình hướng dẫn và giúp đỡ tôi trong suốt thời gian thực hiện và hoàn thành bản luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn các cơ quan, tổ chức: Viện Hóa học - Môi trường quân sự/ BTL Hoá Học; Viện Khoa học & Công nghệ quân sự; Viện Vật liệu/Viện KH&CN Việt Nam; Trường đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội; Phòng phân tích - Trung tâm nhiệt đới Việt Nga; Phòng thí nghiệm công nghệ lọc hoá dầu và vật liệu xúc tác- Khoa công nghệ Hoá học - Trường đại học Bách khoa Hà Nội đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất và đóng góp nhiều ý kiến bổ ích về mặt khoa học trong suốt quá trình nghiên cứu thực nghiệm và hoàn chỉnh bản luận án này.

Tôi xin được cảm ơn gia đình, bạn bè và các bạn đồng nghiệp đã luôn động viên, cổ vũ và giúp đỡ tận tình để tôi hoàn thành bản luận án này.

Hà Nội, ngày 21 tháng 3 năm 2011

NGHIÊN CỨU SINH

Lâm Vĩnh Ánh

MỤC LỤC

Danh mục các kí hiệu, các chữ viết tắt	
Danh mục các bảng	
Danh mục các hình vẽ , đồ thị	
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1 Tổng quan về các hợp chất COC và công nghệ xử lý	6
1.1 Các chất COC và nguy cơ gây ô nhiễm môi trường	6
1.1.1 Phân loại các chất COC	6
1.1.2 Tính chất của các chất COC	6
1.1.3 Một số chất COC điển hình	7
1.1.4 Nguồn phát thải các chất COC	12
1.2 Công nghệ xử lý các hợp chất COC	13
1.2.1 Công nghệ xử lý nhiệt các chất COC với oxi không khí	14
1.2.2 Các công nghệ xử lý oxi hoá khác	16
1.2.3 Công nghệ khử hóa học các chất COC	19
1.2.4 Công nghệ xử lý sinh học	21
1.2.5 Một số công nghệ nghiên cứu, thử nghiệm khác	22
1.2.6 Công nghệ chôn lấp	23
1.2.7 Công nghệ xử lý nhiệt của các chất COC trong lò đốt có xúc tác	23
1.3 Oxi hoá xúc tác dị thể các chất hữu cơ	24
1.3.1 Nhiệt độ phản ứng oxi hoá các chất hữu cơ	24
1.3.2 Năng lượng hoạt hoá phản ứng oxi hoá xúc tác dị thể	25
1.3.3 Chất xúc tác	27
1.3.4 Cơ sở lý thuyết xúc tác oxi hoá dị thể của oxit kim loại chuyển tiếp	27
1.3.5 Một số nét đặc trưng cho cơ chế phản ứng xúc tác dị thể các chất hữu cơ	28
1.3.6 Động học phản ứng oxi hoá chất hữu cơ	31
1.4 Mô hình động học phản ứng xúc tác dị thể	32

1.4.1	Mô hình động học Langmuir-Hinshelwood	33
1.4.2	Mô hình động học Rideal-Eley	33
1.4.3	Mô hình động học Marc-Van Krevelen	34
1.5	Sự phân hủy nhiệt các chất COC	34
1.5.1	Sự phân hủy các chất COC trong lò thiêu đốt không có xúc tác	34
1.5.2	Xúc tác cho phản ứng oxi hoá các chất COC	37
1.6	Hiện trạng ô nhiễm COC tại Việt Nam và công nghệ xử lý.	38
1.6.1	Hiện trạng ô nhiễm COC tại Việt Nam	38
1.6.2	Công nghệ xử lý các chất COC tại Việt Nam	39
CHƯƠNG 2 Đối tượng nghiên cứu và phương pháp thực nghiệm		41
2.1	Đối tượng nghiên cứu	41
2.1.1	Các hợp chất COC lựa chọn cho nghiên cứu	41
2.1.2	Các phương pháp chế tạo xúc tác cho luận án	41
2.2	Các phương pháp nghiên cứu	48
2.2.1	Phương pháp đo hấp phụ động với benzen	48
2.2.2	Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	49
2.2.3	Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD)	50
2.2.4	Phương pháp khử hoá theo chương trình nhiệt độ (TPR)	50
2.2.5	Phương pháp khử hấp phụ oxi theo chương trình nhiệt độ (TPDO)	50
2.2.6	Các phương pháp phân tích sắc kí và sắc kí khối phổ	51
2.3	Nghiên cứu động học quá trình oxi hoá - xúc tác	54
2.3.1	Phương pháp vi dòng	54
2.3.2	Hệ thống thiết bị cho nghiên cứu quá trình oxi hoá các chất COC	55
2.3.3	Xác định các thông số thực nghiệm của luận án	57
CHƯƠNG 3 Kết quả nghiên cứu và thảo luận		63
3.1	Đặc trưng của xúc tác trên cơ sở đồng oxit	63
3.1.1	Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các chất xúc tác nghiên cứu	63
3.1.2	Ảnh SEM và phổ EDXS của các chất xúc tác	69

3.1.3	Phương pháp BET	72
3.1.4	Khử hoá học chất xúc tác với H ₂ theo chương trình nhiệt độ (H ₂ -TPR)	73
3.1.5	Khử hấp phụ oxi theo chương trình nhiệt độ (TPDO)	78
3.2	Quá trình oxi hoá hoàn toàn các chất COC	81
3.2.1	Sản phẩm cháy của quá trình oxi hoá hoàn toàn COC không có xúc tác	81
3.2.2	Sản phẩm cháy của quá trình oxi hoá hoàn toàn COC có mặt xúc tác	85
3.3	Lựa chọn chất xúc tác cho phản ứng oxi hoá hoàn toàn các chất COC	90
3.3.1	Khả năng oxi hoá hoàn toàn các chất COC mạch thẳng	90
3.3.2	Khả năng oxi hoá hoàn toàn các chất COC một vòng thơm	93
3.3.3	Khả năng oxi hoá hoàn toàn các chất COC đa vòng thơm	99
3.3.4	Oxi hoá hoàn toàn các chất vòng thơm, đa vòng thơm ngưng tụ	102
3.4	Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng oxi hoá hoàn toàn COC trong không khí, khi có mặt của chất xúc tác.	106
3.4.1	Ảnh hưởng của phương pháp điều chế đến hoạt tính của chất xúc tác	107
3.4.2	Ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hóa đến hoạt tính xúc tác	109
3.4.3	Ảnh hưởng của tỷ lệ pha hoạt động trên chất mang γ -Al ₂ O ₃	110
3.4.4	Ảnh hưởng của oxi không khí đến khả năng chuyển hoá COC	111
3.4.5	Ảnh hưởng của cấu trúc phân tử COC đến độ chuyển hoá	112
3.5	Động học phản ứng oxi hoá hoàn toàn CB trên xúc tác oxit kim loại	113
3.5.1	Khảo sát miền động học của phản ứng oxi hoá hoàn toàn CB	113
3.5.2	So sánh hoạt độ xúc tác	115
3.5.3	Bậc phản ứng và phương trình động học phản ứng oxi hoá COC	117
3.6	Thảo luận về hoạt tính xúc tác của các chất xúc tác trên cơ sở đồng oxit	123
3.6.1	Các chất xúc tác trên cơ sở đồng oxit là những xúc tác tốt cho quá trình oxi hoá hoàn toàn các chất COC	123
3.6.2	Mô hình động học của phản ứng oxi hoá hoàn toàn COC trên các xúc tác đồng oxit	124

3.7	Sử dụng xúc tác cho phản ứng oxi hoá hoàn toàn COC trong xử lý chất thải nguy hại	127
3.7.1	Sự đáp ứng các tiêu chí công nghệ của các xúc tác trên cơ sở đồng oxi	127
3.7.2	Công nghệ xử lý COC bằng phương pháp thiêu đốt có mặt của chất phụ gia và xúc tác.	133
	KẾT LUẬN	135
	DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ	137
	TÀI LIỆU THAM KHẢO	138
	PHỤ LỤC	151

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

AC	Than hoạt tính (Activated carbon)
AOP	Oxy hoá tăng cường (Advanced Oxidation Process)
BVTV	Bảo vệ thực vật
BCD	Phân hủy bằng xúc tác bazơ (Based Catalyzed Decomposition Process)
BET	Phương pháp đo bề mặt hấp phụ (Brunauer – Emmett – Teller)
COC	Clo hữu cơ (Chlorinated Organic Compounds)
CB	Chlorobenzene - C_6H_5Cl
Cat	Chất xúc tác (Catalyst)
DDT	Diclorodiphenyltricloetan - $C_{14}H_9Cl_5$
DCM	Dichlorometan – CH_2Cl_2
ECD	Detector cộng kết điện tử (Electron Capture Detector)
FID	Detector ion hoá ngọn lửa (Flame-Ionization Detector)
FLD	Detector huỳnh quang (Fluorescence Detector)
GPCR	Khử hoá học pha khí (Gas Phase Chemical Reduction)
GC/MS	Sắc kí khí khối phổ (Gas chromatography-mass spectrometry)
GHSV	Tốc độ không gian thể tích
HC	Chất hữu cơ (Hydro cacbon)
HPLC	Sắc kí lỏng cao áp (High Perform Liquid Chromatography)
HCB	Hexacloruabenzen
KXT	Không xúc tác
MSO	Oxy hoá bằng muối nóng chảy (Molten Salt Oxidation)
MEO	Oxy hoá điện hoá gián tiếp (Mediated Electro-Chemical Oxidation)
NAP	Naphtalene – $C_{10}H_8$
PCB	Polychlorinated biphenyls

POP	Hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (Persistent Organic Pollutant)
PCDD	Polychlorinated dibenzo - para dioxins
PCDF	Polychlorinated dibenzofurans
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons
SCWO	Oxy hoá bằng hơi nước siêu tới hạn (Super Critical Water Oxidation)
SET	Solvat hoá điện tử (Solvated Electron Technology)
SEM	Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (Scanning Electron Microscope)
SPPU	Sản phẩm phản ứng
TPDO	Phương pháp khử hoá O ₂ theo chương trình nhiệt độ (Temperature Programmed Desorption of Oxygen)
TPR-H ₂	Phương pháp khử hoá theo chương trình nhiệt độ (The Temperature Programmed Reduction by H ₂)
TCD	Detector dẫn nhiệt (The thermal conductivity <i>detector</i>)
TEQ	Tổng nồng độ độc tương đương (Toxicity Equivalent)
TIC	Sắc đồ ion (Total ion current)
TOL	Toluen – C ₆ H ₅ CH ₃
XRD	Phương pháp nhiễu xạ tia X (X Ray Diffraction)
UNEP	Chương trình Môi trường Liên hiệp quốc (United Nations Environment Programme)
VOC	Hợp chất hữu cơ bay hơi (Volatile organic compounds)
WAO	Oxi hoá bằng không khí trong pha lỏng (Wet Air Oxidation)
<u>WHO</u>	Tổ chức Y tế thế giới (Wold health Organization)
WHSV	Tốc độ không gian khối lượng