

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC NÔNG LÂM



NGÔ THỊ MINH HIỀN

**NGHIÊN CỨU PHÂN HỦY NHIỆT
POLICLOBIPHENYL TRONG DẦU BIẾN THỂ
PHÉ THẢI VỚI HỆ XÚC TÁC BA CẤU TỬ
Ở NHIỆT ĐỘ THẤP**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ
KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG**

Thái Nguyên – 2014

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC NÔNG LÂM



NGÔ THỊ MINH HIỀN

**NGHIÊN CỨU PHÂN HỦY NHIỆT
POLICLOBIPHENYL TRONG DẦU BIẾN THỂ
PHẾ THẢI VỚI HỆ XÚC TÁC BA CẤU TỬ
Ở NHIỆT ĐỘ THẤP**

Chuyên ngành : Khoa học Môi trường.

Mã số ngành : 60.44.03.01

**LUẬN VĂN THẠC SĨ
KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG**

Người hướng dẫn khoa học:

PGS.TS. ĐỖ QUANG HUY

Thái Nguyên - 2014

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các số liệu, kết quả nêu trong Luận văn là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tôi xin cam đoan rằng mọi sự giúp đỡ cho việc thực hiện Luận văn này đã được cảm ơn và các thông tin trích dẫn trong Luận văn đã được chỉ rõ nguồn gốc.

Học viên thực hiện Luận văn

Ngô Thị Minh Hiền

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn PGS.TS Đỗ Quang Huy, Giảng viên Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội đã trực tiếp hướng dẫn, tận tình giúp đỡ và tạo mọi điều kiện giúp em hoàn thành luận văn này.

Em xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn chân thành đến các thầy cô giáo trong Khoa Sau đại học, Trường Đại học Nông Lâm – Đại học Thái Nguyên, và các thầy cô giáo trong Bộ môn Khoa học Môi trường đã tận tình hướng dẫn và truyền đạt những kiến thức bổ ích cho em trong suốt thời gian học tập tại Khoa và tại Nhà trường.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn đến Ban lãnh đạo và cán bộ, viên chức Ban 10-80, Trường Đại học Y Hà Nội đã tạo điều kiện tốt nhất cho em trong quá trình hoàn thành luận văn này.

Tôi xin cảm ơn các em Đỗ Thị Nhung và Đặng Thị Nhàn, sinh viên K55 Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội đã cộng tác với tôi triển khai nghiên cứu trong lĩnh vực chuyên môn môi trường.

Luận văn được thực hiện trong khuôn khổ Đề tài QG.12.55 cấp Đại học Quốc gia Hà Nội, em xin cảm ơn Đề tài đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất để em hoàn thành luận văn này.

Xin chân thành cảm ơn gia đình, người thân và bạn bè đã luôn ủng hộ, động viên và giúp đỡ trong thời gian tôi hoàn thành luận văn này.

Hà Nội, tháng 11 năm 2014

Học viên

Ngô Thị Minh Hiền

DANH MỤC KÍ HIỆU VIẾT TẮT

MB/BENT	: Bentonit Di linh biến tính kiềm
BT	: Hỗn hợp Bentonit và tro than MBy
BVMT	: Bảo vệ môi trường
BVTV	: Bảo vệ thực vật
GC/ECD	: Sắc ký khí detector cộng kết điện tử
Meq	: mili đương lượng gam
MONT	: Montmorillonit
PCBs	: Policlobiphenyl
POPs	: Nhóm chất hữu cơ khó phân hủy
PCB-126	: 3,3',4,4',5-Pentaclobiphenyl
PCB-77	: 3,3',4,4'-Tetraclobiphenyl
PCB-169	: 3,3',4,4',5,5'-Hexaclobiphenyl
PCB-105	: 2,3,3',4,4'-Pentaclobiphenyl
PIXE	: Phương pháp kích hoạt hạt phát xạ tia X
PCDFs	: Pentaclobenzofuran
ppm	: phần triệu mg/kg

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
1.1. Tính cấp thiết của đề tài	1
1.2. Mục tiêu của đề tài	3
1.2.1. Mục tiêu chung của đề tài	3
1.2.2. Mục tiêu cụ thể của đề tài	3
1.3. Ý nghĩa của đề tài.....	3
Chương 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Dầu biến thế	4
1.2. Policlobipheny.....	5
1.2.1. Cấu tạo của PCBs.....	5
1.2.2. Tính chất hóa lý của PCBs	6
1.2.3. Độc tính của PCBs	7
1.2.4. Quá trình xâm nhập PCBs vào môi trường.....	9
1.2.5. Sử dụng PCBs trên thế giới và Việt Nam	10
1.3. Quy định và phương pháp xử lý PCBs	12
1.3.1. Quy định về xử lý PCBs.....	12
1.3.2. Phương pháp phân hủy PCBs	16
1.3.3. Phương pháp phân hủy nhiệt PCBs	16
1.4. Các nghiên cứu về phân hủy PCBs.....	17
1.4.1. Xúc tác oxit kim loại trong phân hủy PCBs	20
1.4.2. Xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp trong phân hủy PCBs.....	21
1.5. Nghiên cứu về Bentonit và sự chuyển hóa các chất trên Bentonit	25
1.5.1. Giới thiệu chung.....	25
1.5.2. Tính chất của montmorillonit.....	26
1.5.2.1. Tính chất trao đổi cation	26

1.5.2.2. Tính chất trương nở.....	27
1.5.2.3. Tính chất hấp phụ của montmorillonit.....	29
1.5.2.4. Khả năng mất nước của montmorillonit	30
1.5.3. Sét Bentonit Việt Nam	30
1.5.4. Sự chuyển hóa các chất trên Bentonit.....	30
1.6. Nghiên cứu về tro than bay và ứng dụng của nó	32
1.6.1. Giới thiệu về tro than bay.....	32
1.6.2. Thành phần và đặc điểm	32
1.6.3. Ứng dụng.....	33
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	
.....	34
2.1. Đối tượng nghiên cứu.....	34
2.2. Địa điểm và thời gian nghiên cứu	34
2.2.1. Địa điểm	34
2.2.2. Thời gian nghiên cứu	34
2.3. Các nội dung nghiên cứu.....	34
2.4. Phương pháp nghiên cứu.....	35
2.4.1. Phương pháp bố trí thí nghiệm.....	35
2.4.2. Sơ đồ thí nghiệm	35
2.4.3. Các phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm.....	36
2.4.3.1. Phương pháp kích hoạt hạt phát xạ tia X.....	36
2.4.3.2. Phương pháp sắc ký khí detector cộng kết điện tử	37
2.4.3.3. Phương pháp định tính và định lượng PCBs sau phân hủy nhiệt	38
2.5. Hóa chất, trang thiết bị.....	40
2.5.1. Hóa chất, vật liệu.....	40
2.5.2. Thiết bị, dụng cụ	41
2.6. Thực nghiệm	42

2.6.1.Nghiên cứu chế tạo vật liệu sử dụng trong nghiên cứu phân hủy nhiệt PCBs.....	42
2.6.1.1.Tạo hỗn hợp MB và BT chứa PCBs	42
2.6.1.2.Tạo vật liệu xúc tác	43
2.6.1.3.Đánh giá đặc trưng vật liệu bằng phổ nhiễu xạ tia X.....	45
2.6.2.Nghiên cứu phân hủy nhiệt xúc tác PCBs.....	45
2.6.2.1.Thiết bị nghiên cứu phân hủy nhiệt xúc tác PCBs.....	45
2.6.2.2.Thực nghiệm phân hủy nhiệt xúc tác PCBs.....	46
2.6.3.Nghiên cứu khí sinh ra và sản phẩm còn lại trong vật liệu xúc tác sau phản ứng	49
Chương 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN	50
3.1.Đặc tính của chất mang sét Bentonit Di Linh biến tính.....	50
3.2.Đặc trưng của vật liệu	51
3.2.1.Hiệu suất hấp phụ của MB đối với các ion kim loại.....	51
3.2.2.Đặc trưng phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu xúc tác	51
3.3.Đánh giá hiệu suất phân hủy nhiệt xúc tác PCBs	54
3.3.1.Ảnh hưởng của CaO đến hiệu suất phân hủy nhiệt xúc tác PCBs	56
3.3.1.1. Hiệu suất phân hủy nhiệt xúc tác PCBs không có sự tham gia của CaO	56
3.3.1.2.Hiệu suất phân hủy nhiệt xúc tác PCBs có sự tham gia của CaO.....	59
3.3.2.Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy nhiệt xúc tác PCBs ...	60
3.3.3.Ảnh hưởng của tỉ lệ xúc tác đến hiệu suất phân hủy PCBs	61
3.4.Đánh giá sản phẩm tạo thành khi phân hủy nhiệt xúc tác PCBs	64
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	71
A.KẾT LUẬN	71
B.KHUYẾN NGHỊ	72
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	73

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Tính chất hóa lý của một số loại dầu biến thế.....	4
Bảng 1.2: Độ độc tương đương của PCBs điển hình so với dioxin.....	8
Bảng 1.3: Tính chất vật lý của các kim loại và oxit kim loại có mặt.....	23
Bảng 1.4: Mức độ hydrat hóa của một số cation kim loại [18]	27
Bảng 2.1: Các số liệu thực nghiệm để xây dựng đường ngoại chuẩn.....	39
Bảng 2.2: Lượng muối trong 40g MB tạo vật liệu xúc tác	44
Bảng 2.3: Thành phần hỗn hợp vật liệu sử dụng để phân hủy PCBs ở điều kiện nhiệt độ, tốc độ dòng không khí 1 ml/phút, lượng PCBs là 0,209 mg ...	47
Bảng 2.4: Thành phần hỗn hợp vật liệu sử dụng để phân hủy PCBs ở các nhiệt độ khác nhau, tốc độ dòng không khí 1ml/phút, lượng PCBs là 0,209 mg	48
Bảng 3.1: Nồng độ ion Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{4+} trong dung dịch muối trước và sau hấp phụ trên 40g MB.....	51
Bảng 3.2: Diện tích pic sản phẩm sau phân hủy xúc tác PCBs	55
Bảng 3.3: Hiệu suất phản ứng phân hủy nhiệt PCBs	55
Bảng 3.4: Hiệu suất phân hủy nhiệt xúc tác PCBs không sử dụng CaO trong phản ứng	58
Bảng 3.5: Hiệu suất phân hủy nhiệt PCB, có sử dụng CaO trong phản ứng ..	59
Bảng 3.6: Hiệu suất phản ứng phân hủy nhiệt PCBs khi tỉ lệ, thành phần xúc tác thay đổi	62
Bảng 3.7: Sản phẩm khí sinh ra sau phản ứng phân hủy nhiệt PCBs với hệ xúc tác T1, có sử dụng CaO tại nhiệt độ 550°C.....	67
Bảng 3.8: Sản phẩm khí sinh ra sau phản ứng phân hủy nhiệt PCBs với hệ xúc tác T2, có sử dụng CaO tại nhiệt độ 400°C.....	69

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1: Công thức cấu tạo tổng quát của PCBs.....	5
Hình 1.2: Cấu trúc của BENT.....	25
Hình 2.1: Sơ đồ thí nghiệm phân hủy nhiệt PCBs.....	35
Hình 2.2: Quá trình tạo và phát xạ tia X.....	36
Hình 2.3: Sơ đồ hệ thống sắc ký khí.....	37
Hình 2.4: Đường ngoại chuẩn xác định tổng PCBs.....	39
Hình 2.5: Thiết bị xử lý PCBs.....	46
Hình 3.1: Phổ nhiễu xạ tia X của MB ban đầu.....	52
Hình 3.2: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu MB hấp phụ Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{4+}	53
Hình 3.3: Sắc đồ phân tích dung dịch hấp phụ khí khi phân hủy nhiệt xúc tác PCBs ở 400°C bằng GC/ECD không sử dụng CaO.....	57
Hình 3.4: Sắc đồ phân tích dung dịch hấp phụ khí khi phân hủy nhiệt xúc tác PCBs ở 550oC bằng GC/ECD không sử dụng CaO.....	57
Hình 3.5: Sự thay đổi nhiệt độ ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng phân hủy nhiệt.....	61
Hình 3.6: Hiệu suất phân hủy nhiệt xúc tác PCBs khi tỉ lệ xúc tác thay đổi ..	63
Hình 3.7: Sắc đồ phân tích dung dịch hấp phụ khí khi phân hủy nhiệt xúc tác PCBs ở 400°C bằng GC/ECD.....	64
Hình 3.8: Sắc đồ phân tích dung dịch hấp phụ khí khi phân hủy nhiệt xúc tác PCBs ở 500oC bằng GC/ECD.....	65
.....	65
Hình 3.9: Sắc đồ phân tích dung dịch hấp phụ khí khi phân hủy nhiệt xúc tác PCBs ở 550°C bằng GC/ECD.....	65
Hình 3.10: Sắc đồ phân tích dung dịch hấp phụ khí khi phân hủy nhiệt xúc tác PCBs ở 600°C bằng GC/ECD.....	66