

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**


Nguyễn Kiều Hưng

**NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG SÉT BENTONIT BIẾN TÍNH VÀ PHƯƠNG PHÁP
HÓA NHIỆT ĐỂ XỬ LÝ POLICLOBIPHENYL
TRONG DẦU BIẾN THỂ PHẾ THẢI**

Chuyên ngành: Môi trường Đất và Nước
Mã số: 62 85 02 05

**TÓM TẮT
LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG**

HÀ NỘI - 2010

Công trình được hoàn thành tại:

Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,
Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Đỗ Quang Huy
2. PGS.TS. Nguyễn Xuân Cự

Phản biện

PGS.TS. Lê Thái Bạt
Hội Khoa học Đất Việt Nam

Phản biện

PGS.TS. Nguyễn Hồng Khánh
Viện Công nghệ Môi trường,
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phản biện

PGS.TS. Trần Thị Như Mai
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,
Đại học Quốc gia Hà Nội

Luận án được bảo vệ trước hội đồng chấm luận án cấp Nhà nước họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội vào hồi 14h00 ngày 01 tháng 8 năm 2010

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Quốc gia Việt Nam
2. Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Đỗ Quang Huy, Nguyễn Kiều Hưng, Nguyễn Thị Hương Giang, Đỗ Thị Việt Hương (2007), "Nghiên cứu xử lý policlobiphenyl trong dầu biến thể phế thải", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* 45 (1B), tr. 437-442.
2. Nguyễn Kiều Hưng, Đỗ Quang Huy, Trần Văn Sơn, Đỗ Sơn Hải, Đỗ Thị Việt Hương (2008), "Nghiên cứu xử lý policlobiphenyl bằng phương pháp hoá nhiệt xúc tác, Phần I. Ảnh hưởng của chất mang MB và chất phản ứng CAO đến phân hủy nhiệt policlobiphenyl", *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ* 24, số 4, tr. 292-297.
3. Nguyễn Kiều Hưng, Đỗ Quang Huy, Nguyễn Xuân Cự, Trần Văn Sơn, Đỗ Sơn Hải, Đỗ Thị Việt Hương (2008), "Nghiên cứu xử lý policlobiphenyl bằng phương pháp hoá nhiệt xúc tác, Phần II. Ảnh hưởng của thời gian, nhiệt độ và chất xúc tác đến phản ứng phân hủy policlobiphenyl", *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ* 24, số 1S, tr. 81-86.
4. Nguyễn Kiều Hưng, Phạm Hoàng Giang, Phạm Văn Thế, Đỗ Quang Huy, Nguyễn Xuân Cự (2010), "Nghiên cứu xử lý policlobiphenyl bằng phương pháp hoá nhiệt xúc tác, Phần III. Đặc tính bentonit hấp phụ cation kim loại (MB-M) và vai trò xúc tác của nó trong phản ứng oxy hóa nhiệt phân hủy policlobiphenyl", *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, số 1, tr. 6-13.
5. Nguyễn Văn Thường, Lâm Vĩnh Ánh, Nguyễn Kiều Hưng, Đỗ Quang Huy (2010), "Nghiên cứu xử lý clobenzen bằng phương pháp oxy hoá nhiệt trên xúc tác oxit kim loại", *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, số 2, tr. 1-6.

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết, ý nghĩa khoa học của luận án:

DDT, PCBs, dioxin, furan là các hợp chất bền, có độc tính cao, tồn tại rất bền vững trong môi trường; nên chúng được gọi là các hợp chất hữu cơ bền gây ô nhiễm môi trường (POPs). Các hợp chất POPs gây ô nhiễm môi trường trường diễn, có tác động xấu tới sức khỏe con người, và đặc biệt các hợp chất POPs này có khả năng gây ung thư.

Các phương pháp truyền thống xử lý các hợp chất POPs là chôn lấp hoặc thiêu hủy ở nhiệt độ cao, buồng đốt sơ cấp 700°C và buồng đốt thứ cấp lớn hơn 1000°C. Các phương pháp xử lý này thường không an toàn, tiêu thụ năng lượng lớn, mặt khác khi thiêu hủy các hợp chất POPs ở vùng nhiệt độ không đủ cao dễ dẫn đến việc hình thành các sản phẩm thứ cấp độc hại như dioxin và furan. Phương pháp oxy hóa nhiệt trên xúc tác oxit kim loại để xử lý POPs và các hợp chất clo hữu cơ khác đã được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu nhằm hạ thấp nhiệt độ phân hủy chất, và hạn chế hình thành các sản phẩm phụ độc hại. Thông thường, các xúc tác kim loại quý cho hoạt tính cao nhất khi oxy hoá các hợp chất cơ clo dễ bay hơi (VOCs). Tuy nhiên, các xúc tác này không thích hợp để chuyển hoá VOCs, vì chúng dễ bị mất hoạt tính do các hợp chất clo gây ra. Ở nhiệt độ cao, hoạt tính xúc tác của oxit kim loại là tương đương với hoạt tính xúc tác của kim loại quý. Ngày nay, để thay thế cho các xúc tác kim loại quý, người ta sử dụng các xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp, chẳng hạn như Cr_2O_3 , CuO , Co_3O_4 , TiO_2 ,....

Khoáng sét có nhiều tính chất đặc biệt như khả năng hấp phụ cao, có các trung tâm mang tính axit – bazơ, có khả năng lưu giữ các phân tử nước trong các khoang trống bên trong khoáng, đặc biệt trong điều kiện nhất định chúng có đóng vai trò như là chất xúc tác cho các phản ứng hóa học. Do tính chất đặc biệt của khoáng sét, nên loại vật liệu này đã được nghiên cứu sử dụng để xử lý môi trường, trong đó, khoáng sét giầu montmorillonit được sử dụng làm vật liệu hấp phụ, làm chất xúc tác để loại bỏ các chất ô nhiễm vô cơ và hữu cơ trong môi trường.

Việc nghiên cứu sử dụng kết hợp giữa khoáng sét và các oxit kim loại chuyển tiếp để phân hủy các hợp chất POPs là những vấn đề mới, chưa có nhiều công trình nghiên cứu về vấn đề này. Do vậy luận án chọn hướng nghiên cứu vấn đề nêu trên để xử lý một trong số các hợp chất POPs, đó là policlobiphenyl (PCBs).

Việt Nam là một nước nhập khẩu dầu biển thể có chứa một lượng lớn PCBs. Đây là một trong các nguồn gây ô nhiễm PCBs lớn nhất ở nước ta hiện nay, nhưng việc nghiên cứu xử lý PCBs trong các đối tượng khác nhau nói chung và trong dầu biển thể phế thải nói riêng ở Việt Nam còn chưa được quan tâm một cách đúng mức.

PCBs là một hỗn hợp gồm 209 chất cơ clo được sử dụng trong dầu biển thể, làm chất pha chế dầu thủy lực trong thiết bị khai thác mỏ, làm chất dẻo hóa, và chất cho vào mực in,.... Ảnh hưởng có hại của PCBs đến người và động vật chưa được hiểu biết đầy đủ, nhưng đã có nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng PCBs có khả năng gây ung thư, gây ảnh hưởng đến hệ thần kinh, hệ miễn dịch, hệ nội tiết, hệ sinh dục trên người và động vật. PCBs là chất rất bền và khó phân hủy bằng các con đường sinh học và hóa học. Thực hiện phân hủy PCBs không đúng quy cách có

thể làm phát sinh ra các hợp chất độc hơn như dioxin và furan. Do các đặc tính nêu trên, PCBs đã bị cấm sử dụng từ năm 1979 và tiến tới loại bỏ chúng khỏi các vật dụng theo quy định của Nghị định Stockholm năm 2001.

Để góp phần thực hiện Nghị định Stockholm năm 2001 tại Việt Nam, luận án sẽ tập trung nghiên cứu vấn đề sau: “**Nghiên cứu sử dụng sét bentonit biến tính và phương pháp hóa nhiệt để xử lý policlobiphenyl trong dầu biến thế phế thải**”.

2. Nội dung nghiên cứu của luận án:

+ Nghiên cứu đặc tính của bentonit biến tính kiềm (MB) đã trao đổi hấp phụ với các cation Cr(III), Fe(III), Ni(II) và Cu(II) (MB-M).

+ Nghiên cứu đặc tính của PCBs hấp phụ trên MB và MB-M.

+ Nghiên cứu ảnh hưởng của MB-M đến quá trình phân hủy PCBs.

+ Xác định các yếu tố ảnh hưởng đến phân hủy PCBs trên MB-M.

+ Nghiên cứu ảnh hưởng của CaO đến việc phân hủy PCBs trên MB-M.

+ Phân tích và đánh giá các sản phẩm tạo thành và phân hủy PCBs trên MB-M trong các điều kiện nghiên cứu.

3. Những điểm mới của luận án:

+ Lần đầu tiên luận án nghiên cứu sử dụng vật liệu là sét bentonit Di Linh biến tính để xử lý PCBs có trong dầu biến thế phế thải.

+ Đã nghiên cứu đánh giá phổ IR và phổ tán xạ Raman đối với các vật liệu MB, MB-M có tải PCBs.

+ Đã nghiên cứu khả năng hấp phụ PCBs trên MB và MB-M. Trên cơ sở đó đã sử dụng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freudlich để đánh giá khả năng hấp phụ của PCBs trên MB và MB-M ở 25°C. Các phương trình này cho thấy khi lượng cation hấp phụ trên MB tăng thì lượng PCBs hấp phụ cũng tăng và khi đó giá trị b của phương trình Freudlich cũng tăng theo. Hiệu suất hấp phụ PCBs trên MB và MB-M đạt cao nhất là 99,66%.

+ Đã chỉ ra rằng với điều kiện tốc độ dòng không khí là 1ml/phút ở 600°C và 6 giờ thì CaO và vật liệu MB có tác dụng làm tăng hiệu suất phân hủy PCBs từ 38,34 lên tới 98,78%.

+ Đã chỉ ra các vật liệu MB có hấp phụ trao đổi với cation kim loại chuyển tiếp của Ni, Cu, Fe, Cr đều có khả năng làm tăng tốc độ và tăng hiệu suất phản ứng phân hủy PCBs. Các ô xít kim loại chuyển tiếp liên hợp với MB tạo thành vật liệu MB-CuO, MB-NiO, MB-Fe₂O₃, MB-Cr₂O₃, MB-(CuNi)O và MB-(FeCr)₂O₃. Ở 600°C các vật liệu này cùng với CaO xúc tiến tăng tốc độ và hiệu suất phân hủy PCBs, trong đó vật liệu MB-(CuNi)O có khả năng phân hủy PCBs cao nhất, đạt 99,89% chỉ trong 45 phút. Sản phẩm khí sinh ra không có chứa chất độc hại.

Với những kết quả nhận được nêu trên có thể nói rằng việc phân hủy PCBs nêu trong luận án này là tổ hợp của các quá trình nhiệt phân, declo hóa, oxy hóa và các phản ứng hóa học khác dưới sự trợ giúp thúc đẩy tốc độ phản ứng của CaO và MB-M. Các kết quả nghiên cứu hy vọng sẽ có đóng góp cho sự nghiệp bảo vệ môi trường ở Việt Nam, đặc biệt là việc loại bỏ PCBs ra khỏi các vật dụng theo Nghị định Stockholm năm 2001.

4. Cấu trúc luận án:

Luận án gồm 117 trang, trong đó: Mở đầu (4 trang); Chương 1 - Tổng quan (32 trang); Chương 2 - Đối tượng và Phương pháp nghiên cứu (17 trang); Chương 3 - Kết quả và thảo luận (48 trang); Kết luận (2 trang); Các công trình nghiên cứu của tác giả (1 trang); Tài liệu tham khảo (13 trang). Luận án có 28 bảng biểu, 39 hình vẽ và đồ thị, 105 tài liệu tham khảo, 19 trang phụ lục.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương 1 - Tổng quan tài liệu. Trong chương này đã nêu tổng quan về khoáng sét và những ứng dụng của chúng; nêu những kiến thức chung về dầu biến thế, PCBs, và nêu những nghiên cứu xử lý PCBs của các nhà khoa học trên thế giới và trong nước; các phương pháp vật lý hiện đại dùng trong nghiên cứu khoáng sét, nghiên cứu liên kết giữa khoáng sét và PCBs. Các tài liệu tham khảo được sử dụng từ năm 1965, trong đó chủ yếu là những tài liệu từ khoảng 20 năm trở lại đây. Trong chương này đã hệ thống hóa những thành tựu nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao về khoáng sét và những phương pháp xử lý PCBs. Những kiến thức trong chương này được cấu trúc theo một định hướng nhất quán phục vụ cho các nghiên cứu của luận án, góp phần lý giải những vấn đề khoa học liên quan mà kết quả nghiên cứu đã nhận được. Các tài liệu và nội dung khoa học tham khảo trong luận án đã được các tác giả công bố trên các sách và tạp chí khoa học có uy tín.

CHƯƠNG 2.

ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu bao gồm sét Bentonit Di Linh đã được biến tính bằng dung dịch 3% NaHCO_3 (MB); SiO_2 ; các muối kim loại của Ni(II), Cu(II), Fe(III) và Cr(III); canxi oxit (CaO); dầu biến thế phế thải chứa PCBs.

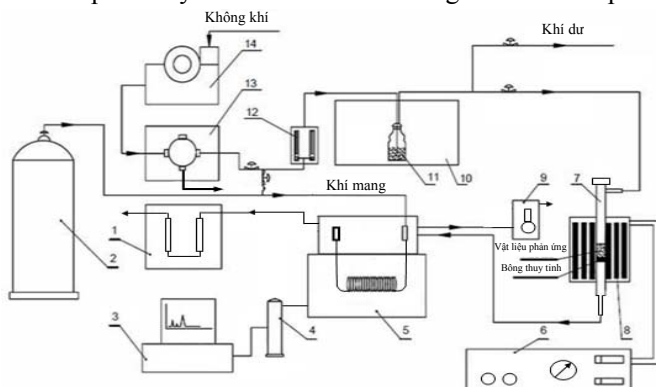
2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Các phương pháp nghiên cứu đã được sử dụng trong luận án gồm: Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X; Phương pháp phân tích nhiệt vi sai; Phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử; Phương pháp sắc ký khí detector cộng kết điện tử và detector khối phổ; Phương pháp phổ hồng ngoại; Phương pháp phân tích phổ tán xạ Raman; Phương trình xác định độ hấp phụ theo thuyết Freundlich. Các phương pháp đã nêu được sử dụng để phân tích, đánh giá vật liệu chế tạo phục vụ cho xử lý phân hủy nhiệt PCBs; và đánh giá hiệu quả phân hủy PCBs trên các vật liệu này. Phương pháp phản ứng ống dòng được chọn để nghiên cứu phân hủy nhiệt đối với PCBs, hình 2.4: Thiết bị phản ứng ống dòng có sử dụng lò gia nhiệt. Trong ống phản ứng có chứa chất và vật liệu xúc tác; ống phản ứng luôn duy trì dòng khí đi qua với tốc độ chậm đủ thời gian để chất phân hủy. Thiết bị được sử dụng để nghiên cứu các phản ứng phân hủy nhiệt các chất. Lò gia nhiệt phản ứng có thể tăng đến 1000°C

2.3. Thực nghiệm

- + Nghiên cứu đặc tính MB trước và sau khi trao đổi hấp phụ cation kim loại.
- + Thực nghiệm định tính và định lượng PCBs.

- + Nghiên cứu khả năng hấp phụ PCBs trên MB và MB-M.
- + Nghiên cứu đặc tính hấp phụ PCBs trên MB và MB-M.
- + Nghiên cứu phân hủy PCBs trên SiO₂, MB và MB-M. Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu phân hủy nhiệt PCBs được mô tả trong hình 2.4.
- + Khảo sát hiệu suất phân hủy PCBs phụ thuộc vào lượng CaO.
- + Khảo sát phân hủy 6 PCBs điển hình trong dầu biến thế phế thải.



Hình 2.4. Sơ đồ thiết bị dùng để nghiên cứu phân hủy PCBs

1. Thiết bị loại dòng khí độc hại khi qua detecto ECD; 2. Bình khí nitơ; 3. CPU của máy tính; 4. Bộ thu nhận tín hiệu; 5. Máy sắc ký khí; 6. Bộ điều khiển nhiệt độ; 7. Ống phản ứng; 8. Lò gia nhiệt; 9. Bộ phận ngưng tụ và hấp phụ khí phản ứng; 10. Bộ gia nhiệt cho dòng khí nitơ hoặc dòng không khí nén; 11. Bình ổn dòng; 12. Bộ lọc dầu và nước; 13. Bộ điều chỉnh áp suất và dòng khí; 14. Máy nén không khí.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính của sét bentonit biến tính

Dựa vào kết quả phân tích phổ XRD, TDA có thể xác định được đặc tính của bentonit Di Linh biến tính; hàm lượng montmorilonit nhận được từ sét bentonit Di Linh sau xử lý với 3% NaHCO₃ là 23,20%.

3.2. Khả năng trao đổi hấp phụ cation

Việc nghiên cứu hấp phụ trao đổi các cation Cu(II), Ni(II), Fe(III) và Cr(III) của sét bentonit biến tính đã được thực hiện ở pH = 6,5. Các dung dịch nghiên cứu trước và sau hấp phụ trao đổi cation đã được phân tích bằng phổ AAS.

Bảng 3.3. Kết quả phân tích dung dịch trước (T) và sau (S) khi thực hiện hấp phụ trao đổi cation kim loại trên MB

Số meq cation kim loại											
Ni(II)		Cu(II)		Fe(III)		Cr(III)		Ni:Cu (1:1)		Fe:Cr (1:1)	
T	S	T	S	T	S	T	S	T	S	T	S
9,833	-	10,667	-	6,233	-	3,000	-	20,500	-	65,333	-
19,667	-	21,333	-	12,333	-	5,667	-	41,000	-	18,000	-
29,500	-	32,000	-	18,667	-	8,667	-	61,500	-	27,333	-

Ghi chú: “-” là không tìm thấy

Kết quả phân tích các cation kim loại trong dịch lọc, bảng 3.3, cho thấy không xác định

thấy có các cation kim loại trong dịch lọc. Như vậy, MB đã hấp phụ trao đổi hết với các cation kim loại nghiên cứu.

3.2.1. Kết quả chụp phổ XRD

Kết quả chụp phổ cho thấy các đỉnh thể hiện sự có mặt của MONT trong bentonit. Mặc dù bentonit có chứa tới 23,20% MONT, nhưng khi sét bentonit chưa biến tính thì vẫn không nhận thấy rõ các pic đặc trưng cho MONT, khi bentonit biến tính thì các đỉnh đặc trưng cho MONT rất rõ. Điều đó chứng tỏ ban đầu khi chưa sử dụng NaHCO_3 để biến tính bentonit thì các khoáng vật trong bentonit còn nằm ở trạng thái liên kết với nhau cho nên các pic đặc trưng cho MONT không thấy rõ. Việc làm tách rời các khoáng vật trong bentonit đã góp phần quan trọng vào việc sử dụng MONT trong bentonit tự nhiên để xử lý PCBs. Với việc sử dụng NaHCO_3 biến tính bentonit làm tách rời các khoáng vật có trong bentonit - trong đó có MONT đã giúp cho việc giải thích sự phân hủy nhiệt PCBs trên bentonit có sự đóng góp chính của MONT.

3.2.2. Kết quả chụp phổ TDA

Kết quả chụp phổ TDA cho thấy đỉnh hiệu ứng nhiệt mất nước tự do hấp phụ trên MB và MB-M xuất hiện trong khoảng từ 57,70 đến 59,45°C, đỉnh hiệu ứng nhiệt mất nước liên kết hóa học trong khoáng xuất hiện trong khoảng từ 259,26 đến 275,07°C. Các mẫu MB-M trao đổi hấp phụ với Fe(III) và Cr(III) thì đỉnh hiệu ứng nhiệt mất nước tự do xuất hiện trong khoảng nhiệt độ từ 79,48 đến 91,27°C, cao hơn so với trường hợp MB trao đổi hấp phụ với Ni(II) và Cu(II).

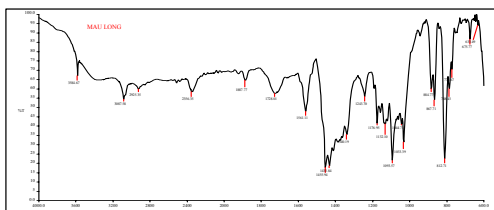
Từ các kết quả nghiên cứu nhận được cho phép khẳng định đã có các cation Cu(II), Ni(II), Fe(III) và Cr(III) nằm trong lớp trung gian của sét bentonit. Các cation này làm tăng khả năng hấp phụ và "giữ chặt" hơn các PCBs, cũng như các chất hữu cơ khác, giúp cho việc phân hủy các chất này triệt để hơn.

3.3. Đặc tính hấp phụ PCBs của MB và MB-M

3.3.1. Kết quả nghiên cứu hấp phụ PCBs trên MB và MB-M bằng phổ hồng ngoại

3.3.1.1. Phổ hồng ngoại của PCBs

Do PCBs không phải là một đơn chất mà là một tập hợp các chất, vì vậy pic phổ IR của nó không phải chỉ có một đỉnh hoặc một số đỉnh đặc trưng mà là một tập hợp các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc của các PCBs có trong tập hợp chất này, hình 3.12. Ngoài các pic thể hiện các dao động đặc trưng cho cấu tạo của PCBs, còn thấy một số pic đặc trưng của các liên kết khác của nhóm OH liên kết với vòng thơm ở 3585cm^{-1} , của liên kết $\text{C}\equiv\text{C}$ ở 2356cm^{-1} , của dao động hóa trị liên kết $\text{C}=\text{O}$ ở 1888cm^{-1} . Tuy nhiên các đỉnh pic này có cường độ hấp thụ rất thấp, điều này chứng tỏ mẫu dầu biến thế có chứa PCBs đã qua sử dụng không chỉ có PCBs mà còn có chứa các chất khác, trong đó có các sản phẩm oxy hóa và hydroxyl hóa của PCBs.



Hình 3.12. Phổ IR của hỗn hợp PCBs trong dầu biến thể dùng để nghiên cứu

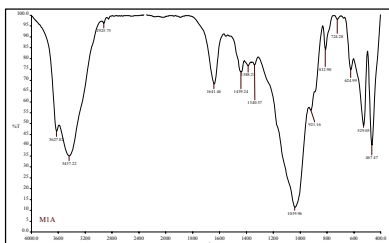
3.3.1.2. Phổ hồng ngoại của MB và MB-M

Phổ IR của các vật liệu MB-M đã trao đổi hấp phụ cation đều khá giống nhau và gần giống với phổ IR của MB, chúng có chung các pic đặc trưng của MB, bảng 3.8. Các dao động không đặc trưng cho khoáng MONT trên phổ IR là khá yếu. Điều đó chứng tỏ trong bentonit ngoài khoáng MONT là chính, còn có một lượng nhỏ các khoáng khác. Trong phổ của MB cũng xuất hiện một pic yếu ở khoảng bước sóng 920 cm^{-1} tương ứng với dao động của nhóm OH liên kết với cation kim loại, điều này chứng tỏ bản thân mẫu MB khi chưa thực hiện trao đổi hấp phụ cation thì cũng có chứa một lượng nhất định các cation.

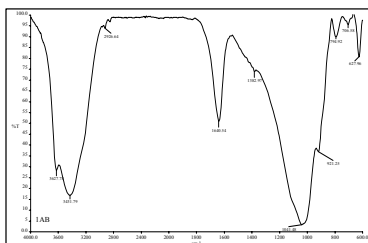
3.3.1.3. Phổ hồng ngoại của MB và MB-M tẩm PCBs từ dầu biến thể

Phổ IR của MB và MB-M có tẩm PCBs từ dầu biến thể đều có các pic phổ đặc trưng của mẫu không tẩm PCBs, hình 3.14, hình 3.15. Điểm khác của MB-M có tẩm PCBs từ dầu biến thể so với MB-M không tẩm PCBs là cường độ các pic phổ của nhóm OH tự do mạnh hơn. Đồng thời, các pic phổ đặc trưng cho liên kết của nhóm OH với cation kim loại đều yếu đi hoặc biến mất. Điều này thấy ở hầu hết các mẫu MB-M được chọn nghiên cứu.

Một điểm đáng chú ý ở đây là, với những phổ IR của các vật liệu MB-M chưa tẩm PCBs thì không thấy có pic phổ đặc trưng cho nhóm OH tự do xuất hiện, nhưng khi tẩm PCBs mới làm xuất hiện pic ở vùng đặc trưng cho nhóm OH tự do. Và khi đó các pic ở bước sóng từ 3625 cm^{-1} đến 3632 cm^{-1} và dao động của nhóm OH liên kết với khoáng nằm trong khoảng từ 3405 cm^{-1} đến 3447 cm^{-1} , dao động của nhóm OH hidrat hóa nằm trong khoảng từ 1641 cm^{-1} đến 1643 cm^{-1} đều rất lớn.



Hình 3.14. Phổ IR của mẫu MB hấp phụ trao đổi với Fe(III) và sau đó tẩm PCBs từ dầu biến thể



Hình 3.15. Phổ IR của mẫu MB đã hấp phụ trao đổi với hỗn hợp FeCr(III) và sau đó tẩm PCBs từ dầu biến thể

Đặc trưng dao động trong phổ IR	Các bước sóng phổ đặc trưng cho vật liệu nghiên cứu (cm ⁻¹)			
	MB	MB-Cu, MB-Ni, MB-Fe và MB-Cr	MB tẩm PCBs	MB-Cu, MB-Ni, MB-Fe và MB-Cr tẩm PCBs
Nhóm OH tự do	3636	3627 – 3632	3628	3625 – 3632
Nhóm OH trong khoáng	3430	3430 - 3435	3437	3405 – 3447
HOH hidrat hóa	1640	1636 - 1642	1643	1641 -1643
Dao động hóa trị của liên kết C=C			1476, 1456	1447 - 1338
Dao động của Si-O và dao động biến dạng Si-O-Si	1040	1039 – 1043	1044	1006 – 1117
Dao động của nhóm OH tương tác với cation kim loại	920	920 – 924	921	919 – 924
Dao động biến dạng của liên kết C-H			813	809 – 813
Dao động co giãn của Si-O và Si-O-Si	798	792 – 804	790	
Dao động quay của liên kết C-C giữa 2 vòng thơm			720	715 – 724
Dao động của Silicat thạch anh tạp chất	628	624 – 628	623	624 – 635
Dao động biến dạng của liên kết C-C giữa hai vòng thơm				< 600

Bảng 3.8. Số liệu phân tích phổ IR của MB và MB-M có tẩm PCBs

Từ phổ IR cho thấy các dao động đặc trưng của PCBs tẩm trên MB đã trao đổi với cation kim loại không mạnh bằng dao động của PCBs trong dầu biến thế. Đặc biệt, trong các phổ IR của MB-Fe và MB-Cr tẩm PCBs cho thấy có xuất hiện các pic đặc trưng cho dao động biến dạng liên kết của C-C giữa hai vòng thơm, dao động này không xuất hiện ở phổ PCBs. Như vậy chứng tỏ đã có sự tương tác giữa vòng thơm với các cation kim loại trong MONT, dẫn đến có dao động biến dạng liên kết C-C giữa hai vòng thơm.

3.3.2. Phổ tán xạ Raman

Kết quả phân tích phổ tán xạ Raman đã nhận được trong nghiên cứu cho phép khẳng định PCBs đã hấp phụ trên MB và MB đã trao đổi hấp phụ cation. Sự xuất hiện các pic trên phổ tán xạ Raman ở 1273cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C-C giữa hai vòng thơm không bị thay đổi; trong khi đó pic ở 1588cm⁻¹ đặc trưng cho vòng thơm bị yếu đi, chứng tỏ đã có liên kết giữa PCBs với các cation kim loại chuyển tiếp. Liên kết đó có thể là liên kết do tạo phức với các cation kim loại chuyển tiếp dạng [M(PCBs)₂]³⁺.

3.5. Đánh giá khả năng hấp phụ PCBs trên MB và MB-M

Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng PCBs hấp phụ trên MB-Cu, MB-Ni, MB-Fe và MB-Cr tăng lên khi lượng Cu, Ni, Fe hoặc Cr có mặt trên MB tăng, bảng 3.10. Khi MB có mặt cả hai cation Cu(II), Ni(II) hoặc Fe(III), Cr(III) thì hiệu suất hấp phụ PCBs trên MB-CuNi, MB-FeCr cũng tăng lên, bảng 3.11 và tăng hơn so với khi MB chỉ có mặt một cation riêng lẻ. Hiệu suất hấp phụ PCBs trên MB và MB-M đạt cao nhất là 99,66%. Với việc sử dụng chất hấp phụ MB đã trao đổi hấp phụ hỗn hợp hai cation Cu(II) và Ni(II) có thể làm giảm nồng độ PCBs trong dung dịch từ 23,4 ppb xuống còn 0,08ppb - nhỏ gấp hàng trăm lần so với tiêu chuẩn của Châu Âu cho phép thải bỏ dầu biến thế. Như vậy, nếu tiêu chuẩn cho phép thải bỏ dầu biến thế của Châu Âu là 50ppb thì có thể dùng các MB trao đổi cation để loại bỏ PCBs ra khỏi dầu biến thế phế thải.

Bảng 3.10. Hiệu suất hấp phụ PCBs bởi MB đã hấp phụ trao đổi với các cation Cu(II), Ni(II), Fe(III) và Cr(III) ở 25°C
(Nồng độ PCBs trong dung dịch (c₀) là 23,4 ppb)

Vật liệu hấp phụ	Số meq ion/1g MB	Lượng chất hấp phụ (g)	Nồng độ PCBs sau hấp phụ (ppb)	Nồng độ PCBs bị hấp phụ (ppb)	Lượng PCBs bị hấp phụ trên 1g bentonit (ng)	Hiệu suất hấp phụ (%)
			c	c ₀ - c	a	
MB	0,00	0,2	8,52	14,88	7,74	63,59
		0,4	3,15	20,25	5,06	86,54
		0,6	1,50	21,90	3,65	93,59
		0,8	1,06	22,34	2,79	95,47
		1,0	0,52	22,88	2,28	97,78
MB-Cu(II)	1,45	0,2	1,86	21,54	10,7	92,05
		0,4	1,44	21,96	5,49	93,85
		0,6	1,11	22,29	3,71	95,26
		0,8	0,87	22,53	2,81	96,28
		1,0	-	-	-	-
	2,79	0,2	1,43	21,97	10,9	93,89
		0,4	1,16	22,24	5,56	95,04
		0,6	0,82	22,58	3,76	96,50
		0,8	0,31	23,09	2,88	98,68
		1,0	-	-	-	-
	3,02	0,2	1,42	21,98	10,9	93,93
		0,4	0,61	22,79	5,69	97,39
		0,6	0,20	23,20	3,86	99,15
		0,8	-	-	-	-
		1,0	-	-	-	-
MB-Ni(II)	1,15	0,2	2,06	21,34	10,6	91,20
		0,4	1,44	21,96	5,49	93,85
		0,6	0,30	23,10	3,85	98,72
		0,8	0,21	23,19	2,89	99,10
		1,0	0,13	23,27	2,32	99,44
	1,67	0,2	1,77	21,63	10,8	92,44
		0,4	0,41	22,99	5,74	98,25
		0,6	0,21	23,19	3,86	99,10
		0,8	0,15	23,25	2,90	99,36
		1,0	-	-	-	-
	1,89	0,2	1,02	22,38	11,2	95,64
		0,4	0,41	22,99	5,74	98,25
		0,6	0,10	23,30	3,88	99,57
		0,8	-	-	-	-
		1,0	-	-	-	-
MB-Fe(III)	0,73	0,2	2,68	20,72	10,4	88,55
		0,4	1,22	22,18	5,54	94,79
		0,6	0,41	22,99	3,84	98,25
		0,8	0,22	23,18	2,89	99,06
		1,0	-	-	-	-
	1,06	0,2	1,55	21,85	10,9	93,38
		0,4	0,83	22,57	5,64	94,45
		0,6	0,24	23,16	3,86	98,97
		0,8	0,09	23,31	2,91	99,62
		1,0	-	-	-	-
	1,20	0,2	0,58	22,82	11,4	97,52
		0,4	0,12	23,28	5,82	99,49
		0,6	0,02	23,38	3,89	99,91
		0,8	-	-	-	-
		1,0	-	-	-	-
MB-Cr(III)	0,41	0,2	1,46	21,94	10,9	93,76
		0,4	0,83	22,57	5,64	96,45
		0,6	0,50	22,90	3,81	97,86
		0,8	0,38	23,02	2,87	98,38
		1,0	-	-	-	-
	0,78	0,2	1,14	22,26	11,1	95,13
		0,4	0,79	22,61	5,65	96,62
		0,6	0,43	22,97	3,82	98,16
		0,8	0,21	23,19	2,89	99,10
		1,0	-	-	-	-

Vật liệu hấp phụ	Số meq ion/1g MB	Lượng chất hấp phụ (g)	Nồng độ PCBs sau hấp phụ (ppb)	Nồng độ PCBs bị hấp phụ (ppb)	Lượng PCBs bị hấp phụ trên 1g bentonit (ng)	Hiệu suất hấp phụ (%)
			c	c ₀ - c	a	
	0,85	0,2	1,07	22,33	11,1	95,43
		0,4	0,17	23,23	5,80	99,27
		0,6	0,09	23,31	3,88	99,62
		0,8	-	-	-	-
		1,0	-	-	-	-

Bảng 3.11. Hiệu suất hấp phụ PCBs bởi MB-CuNi và MB-FeCr ở 25°C (Nồng độ PCBs trong dung dịch (c₀) là 23,4 ppb)

Vật liệu hấp phụ	Số meq ion/1g MB	Lượng chất hấp phụ (g)	Nồng độ PCBs sau hấp phụ (ppb)	Nồng độ PCBs bị hấp phụ (ppb)	Lượng PCBs bị hấp phụ trên 1g bentonit (ng)	Hiệu suất hấp phụ (%)
			c	c ₀ - c	a	
MB-CuNi tỉ lệ 1:1	2,60	0,2	1,11	22,29	11,1	95,26
		0,4	0,91	22,49	5,62	96,11
		0,6	0,43	22,97	3,82	98,16
		0,8	0,19	23,21	2,90	99,19
		1,0	-	-	-	-
	4,46	0,2	1,12	22,28	11,1	95,21
		0,4	0,33	23,07	5,76	98,59
		0,6	0,27	23,13	3,85	98,85
		0,8	-	-	-	-
		1,0	-	-	-	-
	4,91	0,2	0,82	22,58	11,2	96,50
		0,4	0,23	23,17	5,79	99,02
		0,6	0,08	23,32	3,88	99,66
		0,8	-	-	-	-
		1,0	-	-	-	-
MB-FeCr tỉ lệ 1:1	1,14	0,2	0,96	22,44	11,2	95,90
		0,4	0,66	22,74	5,68	97,18
		0,6	0,27	23,13	3,85	98,85
		0,8	0,19	23,21	2,90	99,19
		1,0	0,13	23,27	2,32	99,44
	1,84	0,2	0,78	22,62	11,3	96,67
		0,4	0,31	23,09	5,77	98,68
		0,6	0,22	23,18	3,86	99,06
		0,8	-	-	-	-
		1,0	-	-	-	-
	2,05	0,2	0,66	22,74	11,3	97,18
		0,4	0,27	23,13	5,78	98,85
		0,6	0,11	23,29	3,88	99,53
		0,8	-	-	-	-
		1,0	-	-	-	-

3.6. Phân hủy nhiệt PCBs trên MB và MB-M

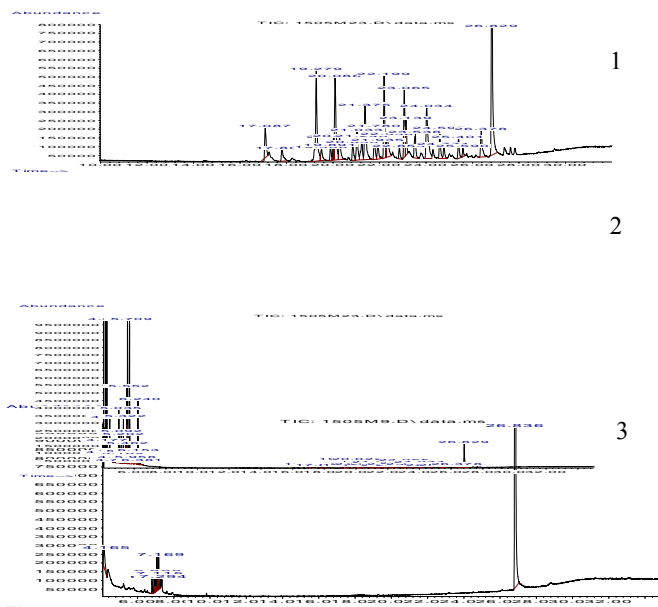
3.6.1. Hiệu suất xử lý PCBs trên MB

Kết quả nhận được cho thấy, lượng PCBs còn lại sau phản ứng oxy hóa phân hủy nhiệt PCBs nằm trong khoảng từ 95,92% đến 96,84%. Thành phần các chất PCBs còn lại trên MB và

các chất khí thoát ra từ quá trình thực hiện phản ứng phân hủy nhiệt PCBs đã được phân tích và chỉ ra trong bảng 3.14. Điều đáng lưu ý ở đây là, nếu chỉ sử dụng MB trong quá trình phân hủy nhiệt PCBs thì hiệu suất phân hủy PCBs cũng đã đạt khá cao, tới 96,84%; tuy nhiên, sản phẩm khí sinh ra còn có chứa cả các hợp chất cực kỳ độc là dibenzofuran.

3.6.2. Hiệu suất xử lý PCBs trên MB khi có mặt của CaO

Kết quả nhận được khi trộn lẫn chất phản ứng CaO với MB đã tẩm PCBs và thực hiện phân hủy PCBs ở 600°C thì thấy hiệu suất phân hủy tăng. Khi lặp lại các nghiên cứu nêu trên, và có trộn các lượng CaO khác nhau - lần lượt là 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 và 3,0 gam với 3,0 gam MB thì sản phẩm khí và lượng PCBs còn lại khác với khi phân hủy nhiệt PCBs chỉ sử dụng MB, hình 3.22. Hiệu suất phản ứng phân hủy PCBs tăng khi lượng CaO tăng và đạt cao nhất là 98,88%. Với lượng CaO là 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 và 3,0g thì hiệu suất phân hủy PCBs đạt tương ứng là 97,93; 98,78; 98,70; 98,88 và 98,72%. Khi tăng lượng CaO thì sản phẩm khí hình thành thấp và khi lượng CaO sử dụng từ 1,0 g đến 3,0 g thì hình thành duy nhất chỉ có một sản phẩm khí là 1,2-benzendiacboxylic axit và PCBs còn lại trên MB khá giống nhau về thành phần, nhưng ở hàm lượng khác nhau, bảng 3.14.



Hình 3.22. Sắc đồ phân tích PCBs trước và sau phân hủy nhiệt PCBs ở 600°C
 1. PCBs trước phân hủy; 2. PCBs sau phân hủy trên MB;
 3. PCBs sau phân hủy trên MB + 2,0g CaO

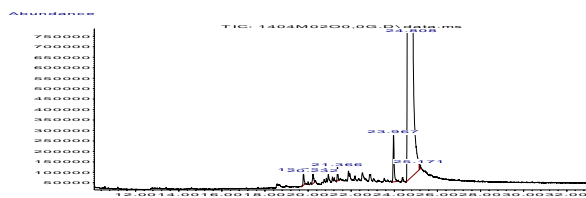
Bảng 3.14. Thành phần các PCBs còn lại trên MB và MB + CaO và các sản phẩm khí thoát ra từ quá trình phân hủy nhiệt PCBs ở 600°C

Vật liệu hấp phụ	Lượng CaO (gam)	Sản phẩm sau phân hủy	
		Sản phẩm khí	PCBs còn lại
MB	0	1,3-diclobenzen 1,4-diclobenzen 1,2,3 -triclobenzen 1,2,3,5-tetraclobenzen 1,2,4,5-tetraclobenzen	<ul style="list-style-type: none"> ▪ C₁₂H₆Cl₄ gồm 2 đồng phân là: 2,3',5,5'-tetraclô-1,1'-biphenyl 2,2',5,6-tetraclô-1,1'-biphenyl ▪ C₁₂H₅Cl₅ gồm 6 đồng phân là: 2,3',4,4',5-pentaclô-1,1'-biphenyl

Vật liệu hấp phụ	Lượng CaO (gam)	Sản phẩm sau phân hủy	
		Sản phẩm khí	PCBs còn lại
		Dibenzofuran	2,2',3,4,5'-Pentacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,3',6-pentacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,4,5'-pentacloro-1,1'-biphenyl 2,3,3',4,4'-pentacloro-1,1'-biphenyl 2,3,3',4,6-pentacloro-1,1'-biphenyl ▪ C ₁₂ H ₄ Cl ₆ gồm 4 đồng phân là: 2,2',3,3',6,6'-hexacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,4',4,6'-hexacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,4',5',6'-hexacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,4,4',5'-hexacloro-1,1'-biphenyl ▪ C ₁₂ H ₃ Cl ₇ gồm 4 đồng phân là: 2,2',3,4,4',5',6'-heptacloro-biphenyl 2,2',3,3',4,6,6'-hexacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,4,4',5,6'-hexacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,3',5,5',6'-hexacloro-1,1'-biphenyl
MB và CaO	0,5	1,2,4-triclo-benzen 1,2,3-triclo-benzen 1,3,5-triclo-benzen 1,2-benzendicacboxylic axit	▪ C ₁₂ H ₆ Cl ₄ gồm 2 đồng phân là: 2,3',5,5'-tetracloro-1,1'-biphenyl 2,2',5,6-tetracloro-1,1'-biphenyl ▪ C ₁₂ H ₅ Cl ₅ gồm 6 đồng phân là: 2,3',4,4',5-pentacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,4,5'-pentacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,3',6-pentacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,4,5'-pentacloro-1,1'-biphenyl 2,3,3',4,4'-pentacloro-1,1'-biphenyl 2,3,3',4,6-pentacloro-1,1'-biphenyl ▪ C ₁₂ H ₄ Cl ₆ gồm 2 đồng phân là: 2,2',3,4',5',6'-hexacloro-1,1'-biphenyl 2,2',3,4,4',5'-hexacloro-1,1'-biphenyl
	1,0 - 3,0	1,2-benzendicacboxylic axit	

3.6.3. Hiệu suất xử lý PCBs phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian phản ứng

Kết quả nhận được cho thấy hiệu suất phân hủy PCBs ở các nhiệt độ khác nhau là khác nhau, khi tăng nhiệt độ lên 400°C, hiệu suất phân hủy PCBs đạt 52,60%; và tăng đến 98,04% khi nhiệt độ tăng lên đến 500°C. Hiệu suất phân hủy PCBs trong khoảng nhiệt độ từ 500 đến 700°C là khá ổn định và dao động trong khoảng từ 98,04 đến 98,53%. Đặc biệt, khi ở nhiệt độ 600°C, hiệu suất phân hủy PCBs đạt giá trị cao nhất là 98,53%, hình 3.25. Trong sắc đồ hình 3.25 có thể nhận thấy lượng PCBs còn lại không đáng kể. Vì vậy, nhiệt độ phân hủy PCBs được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo là 600°C. Khi duy trì nhiệt độ ở 600°C thì cấu trúc mạng phân lớp của MB vẫn còn tồn tại; đó chính là ưu việt của MB đã được lựa chọn sử dụng trong nghiên cứu phân hủy PCBs.



Hình 3.25. Sắc đồ phân tích PCBs còn lại trên MB khi phân hủy PCBs ở 600°C, trong 6 giờ

Hiệu suất phân hủy PCBs thay đổi rõ rệt khi tăng nhiệt độ phân hủy từ 300 đến 500°C và ở thời gian duy trì quá trình phân hủy là 6 giờ. Ở các thời gian phản ứng khác nhau 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 và 7,0 giờ, khi thực hiện phân hủy PCBs ở 600°C nhận thấy hiệu suất phân hủy PCBs thay đổi không lớn và hiệu suất phân hủy PCBs nằm trong khoảng từ 97,74 đến 98,60%. Như vậy, nếu duy trì thời gian phản ứng trong 5,0 giờ thì hiệu suất phân hủy PCBs đạt 97,74%; nhưng

khi tăng thời gian lên ≥ 6 giờ thì hiệu suất phân hủy PCBs tăng và đạt mức $\geq 98,49\%$. Tuy nhiên, khi tăng thời gian phản ứng lên 6,5 giờ thì hiệu suất phản ứng phân hủy PCBs cũng tăng, nhưng mức tăng so với giá trị nhận được ở 6,0 giờ là không lớn; do vậy xét về chi phí hiệu quả thì lựa chọn thời gian phản ứng 6,0 giờ là phù hợp.

3.6.4. Ảnh hưởng của MB trong phân hủy PCBs

3.6.4.1. Vai trò của MB

Trong nghiên cứu phân hủy PCBs đã sử dụng SiO_2 thay thế cho MB nhằm đánh giá vai trò của MB trong phân hủy PCBs. Các thí nghiệm nghiên cứu sự phân hủy PCBs trên SiO_2 được lặp lại như đã thực hiện đối với MB và MB có sử dụng chất phản ứng CaO. Điều kiện thực nghiệm là điều kiện tối ưu đã xác định khi phân hủy PCBs trên MB và MB có chất phản ứng CaO. Kết quả nghiên cứu nhận được cho thấy khi chỉ có mặt của SiO_2 thì hiệu suất phân hủy PCBs chỉ đạt 38,34% và sản phẩm khí thu được có chứa cả các PCBs chưa phân hủy. Nhưng nếu bổ sung thêm 1,0g chất phản ứng CaO thì hiệu suất phân hủy PCBs tăng lên tới 48,92% và sản phẩm khí thu được không có sự thay đổi về thành phần chất, như nêu trong bảng 3.14. Trong khi đó, khi phân hủy PCBs cùng ở điều kiện trên MB hoặc MB-M có trộn thêm 1,0g CaO thì hiệu suất phân hủy PCBs tương ứng là 96,84 và 98,78%. Điều đó chứng tỏ MB và MB-M đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy PCBs.

3.6.4.2. Vai trò của MB-M và chất phản ứng

Để đánh giá vai trò của MB-M và chất phản ứng CaO đối với quá trình phân hủy PCBs, trong nghiên cứu ở phần này đã lặp lại như nghiên cứu đối với MB. Theo đó, lấy 3g MB-M trộn với 1,0 gam CaO để nghiên cứu phân hủy PCBs có nồng độ 209,0 ppm. Kết quả nhận được cho thấy, hiệu suất phản ứng oxy hóa phân hủy nhiệt PCBs tăng cùng với sự tăng lượng MB-M, và đạt hiệu suất phân hủy PCBs tới 99,40%, trong đó cao nhất là niken và đồng; và thấp nhất là crom và sắt. Khi so sánh hiệu suất phản ứng oxy hóa phân hủy nhiệt PCBs có sử dụng cặp sắt-crom và đồng-niken thì thấy cặp đồng-niken cho hiệu suất phân hủy PCBs cao nhất, và cao hơn cả so với khi chỉ dùng riêng đồng và niken, bảng 3.16.

Bảng 3.16. Hiệu suất phân hủy PCBs trên MB-M và 1,0 gam CaO (nồng độ PCBs ban đầu là 209,0 ppm)

Các ion trao đổi hấp phụ trên MB	Số meq các ion kim loại	Phân hủy PCBs		
		Lượng PCBs còn lại tính theo 1 ml dịch rửa giải (ppm)	Tổng lượng PCBs còn lại tính theo 30 ml dịch rửa giải (ppm)	Hiệu suất phân hủy (%)
Ni(II)	9,833	0,09517	2,85510	98,63
	19,667	0,06889	2,06670	99,01
	29,500	0,06388	1,91640	99,08
Cu(II)	10,667	0,07163	2,14890	98,97
	21,333	0,06336	1,90080	99,09
	32,000	0,06327	1,89810	99,10
Fe(III)	6,233	1,33941	40,18230	60,75
	12,333	1,20577	36,17310	62,64
	18,667	1,12460	33,73800	63,98
Cr(III)	3,000	1,01586	30,47580	75,41
	5,667	0,96942	29,08260	76,10
	8,667	0,90901	27,27030	76,88
Hỗn hợp	20,500	0,04486	1,34580	99,24

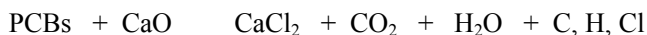
Ni(II) và Cu(II) tỉ lệ 1:1	41,000	0,04202	1,26060	99,40
	61,500	0,04390	1,31700	99,37
Hỗn hợp Fe(III) và Cr(III) tỉ lệ 1:1	65,333	0,77410	23,22300	77,32
	18,000	0,69913	20,97390	79,20
	27,333	0,52999	15,89970	82,39

Như vậy, có thể rút ra một số nhận xét sau: phương pháp oxy hoá phân hủy nhiệt PCBs với sự có mặt của MB, MB-M và CaO cho hiệu suất phân hủy PCBs tăng khác nhau. Đặc biệt, với điều kiện thực nghiệm tối ưu, khi sử dụng vật liệu MB-M có chứa cặp cation của Cu(II) và Ni(II) thì hiệu suất phân hủy PCBs đạt cao nhất là 99,40%. Các sản phẩm khí sinh ra trong quá trình oxy hóa phân hủy nhiệt đối với PCBs không độc và đã được xác định là 1,2-benzendiacboxylic axit.

Ở nhiệt độ 600°C, các vật liệu MB, MB-M sử dụng trong nghiên cứu phân hủy nhiệt PCBs đã chuyển thành các hệ tương ứng sau:

MB; MB-CuO; MB-NiO; MB-Fe₂O₃; MB-Cr₂O₃; MB-(CuNi)O và MB-(FeCr)₂O₃.

Với các hệ này, hiệu suất phân hủy PCBs đạt được cao trước hết là do nhiệt độ và sự có mặt của MB và các ô xít kim loại hình thành từ các cation trao đổi hấp phụ trên MB; sau đó là sự có mặt của CaO. CaO được cho là chất phản ứng tiếp nhận clo từ quá trình oxy hóa phân hủy nhiệt PCBs. Theo nguyên lý Losatolie, trong phản ứng này khi lượng clo sinh từ sự phân hủy PCBs ra bị suy giảm, thì sự phân hủy PCBs sẽ lại tiếp diễn để chống lại sự suy giảm đó, và vì vậy PCBs bị phân hủy liên tục cho đến khi quá trình mô tả dưới đây kết thúc:



Như vậy, trong điều kiện thực nghiệm tối ưu đã chọn: nhiệt độ lò phản ứng 600°C; tốc độ dòng không khí là 1 ml/phút; thời gian duy trì phản ứng là 6 giờ; sử dụng 3 g MB-M, trong đó M là hỗn hợp cation của Cu(II) và Ni(II) có tỷ lệ hấp phụ trao đổi cation là 41,0 meq/100g MB; và 1,0 g CaO thì nhận được hiệu suất phân hủy PCBs đạt cao nhất là 99,40%, sản phẩm khí không độc hại.

3.7. Hiệu suất phân hủy PCBs trên MB-(CuNi)O phụ thuộc vào thời gian duy trì phản ứng

Trên cơ sở điều kiện thực nghiệm phân hủy PCBs tối ưu đã nêu ở trên, đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian duy trì phản ứng phân hủy PCBs đến hiệu suất phân hủy PCBs trên MB-(CuNi)O trên hệ thống thiết bị hình 2.4. Kết quả nghiên cứu trong bảng 3.17 chỉ ra rằng khi sử dụng MB-(CuNi)O để thực hiện phân hủy PCBs trong dầu biến thế phế thải ở điều kiện tối ưu thì hiệu suất phân hủy PCBs đạt được giá trị cao ngay ở 30 phút đầu và tăng cao ở các thời gian tiếp theo. Hiệu suất phân hủy đạt tới 99,79% ngay ở 45 phút. Với việc rút ngắn thời gian phân hủy PCBs từ 6 giờ xuống còn 45 phút có thể cho phép khẳng định MB và các oxit của đồng, niken đóng vai trò như chất xúc tác cho phản ứng phân hủy PCBs ở nhiệt độ 600°C.

Bảng 3.17. Hiệu suất phân hủy PCBs trên hệ xúc tác MB-(CuNi)O theo thời gian (ở 600°C, 1,0g CaO, không khí 1ml/phút)

Thời gian duy trì phản ứng phân hủy PCBs	15 phút	30 phút	45 phút	60 phút
Hiệu suất phân hủy PCBs (%)	84,30	99,62	99,79	99,84

3.8. Phân hủy nhiệt một số PCBs điển hình trên MB-M

Trên cơ sở các nghiên cứu đạt được, chúng tôi tập trung nghiên cứu phân hủy một số đồng phân điển hình đã nêu trong hỗn hợp PCBs, gồm PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153, PCB180.

Việc nghiên cứu phân hủy 6 PCBs điển hình được thực hiện trong điều kiện thực nghiệm sau: nhiệt độ lò phản ứng 600°C, tốc độ dòng không khí là 1 ml/phút, thời gian phân hủy 45 phút, sử dụng 3g MB trao đổi hấp phụ hỗn hợp các cation của Cu(II) và Ni(II) với dung lượng hấp phụ là 41,000meq/100g MB và 1,0 g CaO.

Kết quả nghiên cứu nhận được cho thấy các PCBs còn lại chủ yếu là PCB28, PCB153, bảng 3.20. Chỉ có 4 mẫu tìm thấy PCB138 (mẫu 7, 9, 10 và 13) và một mẫu tìm thấy PCB52 (mẫu số 13). Các sản phẩm khí thu được trong quá trình nghiên cứu phân hủy 6 PCBs điển hình cũng đã được xác định, và sản phẩm khí thu được là 1,2-benzendicacboxylic axit. Những kết quả nghiên cứu phân hủy nhiệt PCBs và 6 PCBs điển hình trong điều kiện thực nghiệm đã chọn và các kết quả nghiên cứu phân hủy PCBs trong điều kiện chỉ có MB, cho phép khẳng định rằng, mặc dù PCBs là các phân tử bền vững bởi có cấu trúc đặc biệt và có số nhóm thế clo khác nhau, nhưng với sự có mặt của MB và các oxit kim loại hình thành từ quá trình oxy hóa, các cation kim loại trao đổi hấp phụ trên MB và sự có mặt của chất phản ứng CaO thì hầu hết các PCBs đều bị phân hủy, đạt hiệu suất từ 93,63 đến 99,89%. Việc không xác định thấy các sản phẩm khí độc hại và các chất phân hủy PCBs trong pha khí và trên vật liệu MB hoặc MB-M cho thấy lượng oxy không khí có mặt trong đi qua ống phản ứng đã góp phần oxy hóa khá triệt để PCBs và chuyển chúng thành CO₂ và H₂O.

Bảng 3.20. Kết quả nghiên cứu phân hủy 6 PCBs điển hình

Mẫu	Nồng độ 6 PCBs trong mẫu sau phân hủy (ppm)									
	2	5	10	1	4	6	3	7	9	13
PCB28	0,0039	0,0055	0,0061	0,0213	0,0148	0,0144	0,2276	0,2319	0,2011	0,1533
PCB52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0536
PCB101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB138	-	-	0,0016	-	-	-	-	0,0448	0,0373	0,0382
PCB153	0,0013	0,0016	0,0012	0,0024	0,0031	0,0168	0,0303	0,0524	0,0373	0,0306
PCB180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6 PCBs (ppm)	0,0052	0,0071	0,0089	0,0237	0,0179	0,0312	0,2579	0,3291	0,2757	0,2757
Σ PCBs (ppm)	0,0244	0,0333	0,0422	0,1112	0,0844	0,1467	1,2122	1,5466	1,2958	1,2958
Hiệu suất phân hủy (%)	99,89	99,85	99,81	99,75	99,81	99,67	99,71	99,63	99,69	99,69

KẾT LUẬN

Luận án đã nghiên cứu và lý giải được một số vấn đề sau:

1. Đã sử dụng sét bentonit Di Linh biến tính bằng 3% NaHCO_3 để trao đổi hấp phụ với các cation Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) và Cr(III) . Sử dụng các kết quả đo phổ X-ray, phổ nhiệt vi sai để đánh giá các đặc trưng của MB và MB-M. Đã sử dụng phổ IR và phổ tán xạ Raman để đánh giá và lý giải sự hấp phụ PCBs trên MB, MB-M.

2. Đã nghiên cứu khả năng hấp phụ PCBs trên MB và MB-M. Đã xây dựng được các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freudlich của PCBs trên MB và MB-M ở 25°C . Các phương trình này cho thấy khi lượng cation trao đổi hấp phụ trên MB tăng thì lượng PCBs hấp phụ cũng tăng và phù hợp với sự tăng giá trị b của phương trình Freudlich. Hiệu suất hấp phụ PCBs trên MB và MB-M đạt cao nhất là 99,66%.

3. Đã so sánh phân hủy PCBs trên SiO_2 , MB và MB-M ở các điều kiện nhiệt độ, thời gian duy trì phản ứng khác nhau, tốc độ dòng không khí 1ml/phút và sử dụng 1,0 gam CaO. Khi sử dụng SiO_2 hoặc SiO_2 kết hợp với chất phản ứng CaO để thực hiện phân hủy PCBs ở 600°C thì hiệu suất chỉ đạt tương ứng là 38,34 và 48,92%. Trong khi đó sử dụng MB hoặc MB kết hợp với chất phản ứng CaO thì hiệu suất phân hủy PCBs đạt tương ứng là 96,84 và 98,78%.

4. Khi thực hiện phân hủy PCBs trên MB-M có sử dụng CaO ở 600°C , các cation Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) và Cr(III) đã trao đổi hấp phụ trên MB trở thành các oxit kim loại chuyển tiếp đóng vai trò xúc tác cho phản ứng phân hủy PCBs. Ở điều kiện đó, hiệu suất phân hủy PCBs đạt tới 98,78% ngay ở 600°C trong thời gian 45 phút.

5. Trên cơ sở nghiên cứu phân hủy PCBs trên các vật liệu MB, MB-CuO, MB-NiO, MB- Fe_2O_3 , MB- Cr_2O_3 , MB-(CuNi)O và MB-(FeCr) $_2\text{O}_3$ đã chỉ ra rằng hệ MB-(CuNi)O cho khả năng phân hủy PCBs cao nhất, đạt hiệu suất phân hủy 99,89% và sản phẩm khí sinh ra không có chứa các chất độc.