

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA PENTACHLOROBENZENE THÀNH CÁC HỢP CHẤT ÍT CLO HƠN Ở ĐIỀU KIỆN PHÒNG THÍ NGHIỆM

Đến tòa soạn 8-11-2018

Nguyễn Thị Phương Mai

Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Nguyễn Thị Huệ

Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Khoa Nước – Môi trường – Hải dương học, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội

SUMMARY

STUDY ON THE EFFECT OF TEMPERATURE CONDITIONS ON DECOMPOSITION MECHANISM OF PENTACHLOROBENZE UNDER LABORATORY

Pentachlorobenzene (PeCB) is Persistent Organic Pollutants, which can be formed and emitted unintentionally from anthropogenic source such as waste incinerators and the metallurgical industry. The decomposition mechanism of PeCB under different combustion temperature (200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C and 500°C) and different initial concentration of PeCB were investigated. The decomposition of PeCB concentration and other products were analyzed by gas chromatography - Electron Capture Detector (GC/ECD). The results showed that tetrachlorobenzene (TeCB), trichlorobenzene (TrCB) and dichlorobenzene (DCB) was the decomposition products. The results indicated that 1,4-dichlorobenzene + 1,3 dichlorobenzene is the final decomposition products. The results also showed that at dechlorinated products was about 83% at 500°C. Dichlorobenzene yield of PeCB with concentration of 4 mol/L (47.8%) was higher than that of 20 mol/L (33%) and 40 mol/L (18%).

Keywords: *decomposition, pentachlorobenzene, temperature*

1. MỞ ĐẦU

HCB là chất ô nhiễm hữu cơ, tồn tại lâu trong môi trường, có khả năng tích lũy cao trong mỡ. HCB tồn tại chủ yếu trong [1], [2] ngoài ra HCB còn có trong môi trường không khí, nước, trầm tích và các cơ quan sinh và trầm tích và các sinh vật [3]. HCB gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người qua đường hít thở và ăn uống và tiếp xúc qua da [4]. Khi bị nhiễm HCB trong thời gian dài có thể bị các bệnh về gan, thận và làm tăng nguy cơ mắc bệnh ung thư. HCB được sử dụng trong một số lĩnh vực

như: thuốc diệt nấm, thuốc bảo vệ hạt đặc biệt là lúa mì, thuốc trừ sâu bệnh [2]. Trên thế giới và ở Việt Nam đã có những quy định hạn chế sử dụng và kiểm soát các hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, tuy nhiên vẫn có những bằng chứng cho thấy hàm lượng HCB và các hợp chất của nó (PeCB, TeCB, TrCB, DCB) tồn tại trong môi trường [5], [6]. Ở Việt Nam, theo báo cáo của Bộ Tài nguyên và Môi trường cho thấy hợp chất UOPs (HCB và PeCB) vẫn chưa được kiểm kê cũng như đánh giá rủi ro đầy đủ nên không có đủ thông tin về hiện trạng

phát thải, lượng phát thải cũng như ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Vì vậy kiểm soát và quy định sự phát [6] thải của HCB từ nguồn phát thải là một trong những cách hiệu quả nhất để bảo vệ môi trường và sức khỏe con người.

Một số phương pháp tiến hành nghiên cứu khả năng phân hủy HCB và PeCB trong môi trường bằng các phương pháp khác nhau như phân hủy sinh học (hiếu khí, kỵ khí) [7], [8], xúc tác [2], [9], điện hóa [10], phân hủy nhiệt [11], [12]. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng PeCB là sản phẩm chủ yếu được hình thành trong quá trình phân hủy nhiệt và được hình thành rất đáng kể từ hoạt động con người như lò đốt chất thải (công nghiệp và sinh hoạt), công nghiệp luyện kim [3], [10], [13]. Tuy nhiên, sự phát thải PeCBz trong quá trình đốt cháy phụ thuộc rất nhiều vào các điều kiện đốt cháy và sự có mặt hay không của các vật liệu xúc tác. Nghiên cứu sự phát thải của PeCBz trong các lò đốt công nghiệp của Nguyễn Thị Huệ và cs cho thấy PeCB vẫn được chứa trong các sản phẩm như tro thải và xỉ thải sau quá trình đốt, điều này có thể tạo thành do sự hình thành không chủ định từ quá trình đốt cháy [14]. Do vậy, việc nghiên cứu sự phát thải vào môi trường của PeCB được hình thành từ quá trình đốt cháy của hoạt động công nghiệp và khảo sát các điều kiện hình thành các hợp chất này là cần thiết.

Chính vì vậy, trong bài báo này, sự phân hủy của PeCB thành các hợp chất chứa ít clo dưới các điều kiện nhiệt độ khác nhau ở trong phòng thí nghiệm được khảo sát.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thực nghiệm

Các chất chuẩn PeCB, 1,2,3,4 TeCB, 1,2,4,5 TeCB, 1,2,4 TrCB, 1,2 DCB, 1,4 DCB và 1,3 DCB dùng trong nghiên cứu được cung cấp bởi hãng AccuStandard, Mỹ có độ tinh khiết 99 – 100%. Chất nội chuẩn pentachloronitrobenzene (PeCNB) được cung cấp bởi hãng AccuStandard, Mỹ. Hóa chất khác như axeton, n-hexan, dichlormethane, acetone nitril có độ tinh khiết 95% cung cấp bởi hãng DaeJung, Hàn Quốc. Mẫu sau khi phân hủy được xác định trên thiết bị GC-ECD, Shimadzu 2010, Nhật Bản với cột Agilent DP-

608 (chiều dài cột 30m, đường kính trong 0.25 mm). Chương trình lò cột xác định các hợp chất hữu cơ như sau: giữ 70°C trong 1 phút, tăng 120°C với tốc độ 10°C/phút và giữ 2 phút, tăng 280°C với tốc độ 10°C/phút, và giữ ở 5 phút. Tốc độ khí mang N₂ là 3 mL/phút với chế độ chia (split). Hệ phân hủy nhiệt: gồm lò điều khiển nhiệt độ (30 – 3000°C) RD 30/200/11 Nabertherm, Đức; bơm hút mẫu khí LP010162 Buck, Mỹ.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Bơm 0.1 mL PeCB 100 µg/L vào thuyền cân bằng thạch anh có chứa 0.5 g mẫu tro (đã loại bỏ PeCB và tạp chất bằng phương pháp chiết Soxhlet trong 24h). Sau đó, thuyền cân được đưa vào lò nung có điều khiển nhiệt độ ở các nhiệt độ khác nhau: 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C. Mẫu sau khi phân hủy trong lò nung được hút ở tốc độ 5 phút/lít trong 30 phút. Mẫu khí từ lò nung được hấp thụ vào ống thủy tinh chứa 10 mL n-hexan trong được làm lạnh ở 4°C (Hình 1). Khí sau khi hấp thụ trong dung môi n-hexan được làm sạch và cô đặc thành 1 mL bằng khí N₂ (độ tinh khiết 99.99%) và tiến hành phân tích trên thiết bị GC/ECD với chương trình nhiệt độ như trên.



Hình 1. Sơ đồ thí nghiệm xác định sự phân hủy của PeCB

Khả năng chuyển hóa PeCB thành các hợp chất ít clo hơn được tính dựa trên hiệu suất quá trình clo hóa (dechlorination -DE), được tính như sau:

$$DE = 1 - \frac{\sum_{i=0}^6 IN_i}{6N_0}$$

Trong đó, N₀ là nồng độ µmol ban đầu của PeCB; N_i là nồng độ µmol của các sản phẩm tạo thành sau quá trình phân hủy.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng nhiệt độ đến khả năng chuyển hóa clo của PeCB

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng chuyển hóa clo hóa của PeCB ở nồng độ ban đầu là 20 mol/L trong khoảng nhiệt độ từ 200 – 500°C được chỉ ra ở bảng 1. Các kết quả nghiên cứu cho thấy sản phẩm của quá trình chuyển hóa PeCB thành sản phẩm ít clo gồm tetrachlorobenzene (TeCB), trichlorobenzene (TrCB) and dichlorobenzene (DCB). Kết quả cho thấy 1,2,4 tetrachlorobenzene là sản phẩm chủ yếu trong quá trình chuyển hóa PeCB và 1,3 dichlorobenzene và 1,2 dichlorobenzene là sản

phẩm cuối cùng của quá trình chuyển hóa PeCB. Kết quả này cũng giống với kết quả của Susarla và cs (1997), Susarla chỉ ra rằng 1,3 dichlorobenzene và 1,4 dichlorobenzene là sản phẩm cuối của quá trình phân hủy HCB dưới điều kiện phân hủy kỵ khí.

Khảo sát quá trình chuyển hóa PeCB thành các sản phẩm ít clo hơn cho thấy khả năng chuyển hóa PeCB tăng khi tăng nhiệt độ. Ở nhiệt độ <300°C khả năng chuyển hóa là thấp từ 11 – 33,5%, ở nhiệt độ >300 °C khả năng chuyển hóa thành các hợp chất ít clo tăng từ 47 –83%; kết quả này cũng tương đồng với kết quả nghiên cứu của Jan và cs [12].

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến khả năng phân hủy PeCB (nồng độ PeCB 20 mol/L)

Nhiệt độ (°C)	1,3-DCB	1,2-DCB	1,2,4-TrCB	1,2,4,5-TeCB	1,2,3,4-TeCB	PeCB	Tổng ion clo	% clo hóa
200	11818,2	5594,4	336,1	-	-	3767,5	17748,7	11,4
250	-	-	5378,2	467,3	7476,6	3366,7	13322,1	33,5
300	-	3356,6	2689,1	1775,7	2803,7	2965,9	10625,2	47,0
350	-	3566,4	3473,4	420,6	-	2725,5	7460,4	62,8
400	3496,5	-	672,3	747,7	-	2164,3	4916,4	75,5
450	2797,2	-	1288,5	46,7	467,3	1683,4	4599,7	77,0
500	-	-	2521,0	467,3	420,6	1122,2	3408,9	83,0

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng phân hủy PeCB

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ PeCB đến khả năng chuyển hóa thành các hợp chất ít clo hơn được chỉ ra ở bảng 2. Kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình khử clo tỷ lệ nghịch với nồng độ PeCB ban đầu. Hiệu suất của quá trình clo hóa cao nhất (47,8%) với

nồng độ PeCB ban đầu là 4 mol/L ở nhiệt độ 250°C.

Tương tự như quá trình chuyển hóa PeCB dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, khi thay đổi nồng độ PeCB thì 1,2,4 tetrachlorobenzene là sản phẩm chủ yếu trong quá trình chuyển hóa PeCB và 1,3 dichlorobenzene là sản phẩm cuối cùng của quá trình chuyển hóa.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến khả năng phân hủy PeCB (ở 250°C, 30 phút, 0,5 g tro)

PeCB (mol/lít)	1,3-DCB	1,2-DCB	1,2,4-TrCB	1,2,4,5-TeCB	1,2,3,4-TeCB	PeCB	Tổng ion Clo	% clo hóa
4	699,3	1048,9	112,0	233,6	-	699,3	2093,9	47,8
20	-	-	5378,1	467,3	7476,6	-	13322,1	33,5
40	7692,3	-	4481,7	-	4205,6	7692,3	16379,7	18,3

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu quá trình chuyển hóa PeCB thành

các sản phẩm chứa ít clo dưới các điều kiện nhiệt độ khác nhau và nồng độ ban đầu của

PeCB khác nhau đã được nghiên cứu. Kết quả chỉ ra rằng 1,4-dichlorobenzene và 1,3-dichlorobenzene là sản phẩm cuối cùng của quá trình chuyển hóa và 1,2,4-trichlorobenzene là sản phẩm chủ yếu trong quá trình chuyển hóa đối với cả hai điều kiện trên (thay đổi nồng độ PeCB và nhiệt độ lò). Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng 83% sản phẩm chuyển hóa của PeCB được tạo thành ở 500°C và ở nồng độ mol ban đầu PeCB là 4 mol/L thì hiệu suất của quá trình chuyển hóa là cao hơn so với nồng độ 20 mol/L PeCB và 40 mol/L PeCB. Dưới điều kiện phòng thí nghiệm, nghiên cứu này đã xác định được sản phẩm chủ yếu trong quá trình chuyển hóa và ở nồng độ PeCB 4 mol/L thì hiệu suất chuyển hóa là cao nhất. Trong các nghiên cứu tiếp tiếp, nhóm tác giả sẽ tiến hành nghiên cứu trên các mẫu thực và ở điều kiện nhiệt độ cao hơn phù hợp với các lò đốt công nghiệp hiện nay.

Lời cảm ơn: Bài báo này được hoàn thành nhờ hỗ trợ kinh phí bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia, Bộ Khoa học và Công nghệ (NAFOSTED). Mã số đề tài 104.04-2015.45

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] L. ZHANG *et al.*, “Decomposition of hexachlorobenzene over Al₂O₃ supported metal oxide catalysts,” *J. Environ. Sci.*, vol. 20, no. 12, pp. 1523–1526, 2008.

[2] L. Zhang, M. Zheng, B. Zhang, and G. Su, “Investigation of the decomposition mechanism of hexachlorobenzene on γ -Al₂O₃,” *Environ. Technol.*, vol. 33, no. 17, pp. 1945–1951, Sep. 2012.

[3] U. S. D. o. H. a. H. Services., “Toxicological Profile for Hexachlorobenzene,” *Public Heal. Serv. Agency Toxic Subst. Dis. Regist.*, 2015.

[4] Y. Zhou, T. Tigane, X. Li, M. Truu, J. Truu, and Ü. Mander, “Hexachlorobenzene dechlorination in constructed wetland mesocosms,” *Water Res.*, vol. 47, no. 1, pp. 102–110, 2013.

[5] L. Melymuk, M. Robson, P. A. Helm, and M. L. Diamond, “Application of Land Use Regression to Identify Sources and Assess Spatial Variation in Urban SVOC Concentrations,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 4, pp. 1887–1895, Feb. 2013.

[6] S. A. Csiszar, S. M. Daggupaty, S. Verkoeyen, A. Giang, and M. L. Diamond, “SO-MUM: A Coupled Atmospheric Transport and Multimedia Model Used to Predict Intraurban-Scale PCB and PBDE Emissions and Fate,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 1, pp. 436–445, Jan. 2013.

[7] S. Susarla, Y. Yonezawa, and S. Masunaga, *Transformation Kinetics and Pathways of Chlorophenols and Hexachlorobenzene in Fresh Water Lake Sediment Under Anaerobic Conditions*, vol. 18. 1997.

[8] L. Adrian and H. Görisch, “Microbial transformation of chlorinated benzenes under anaerobic conditions,” *Res. Microbiol.*, vol. 153, no. 3, pp. 131–137, 2002.

[9] Y. J. Lu Shengyong, Wang Qiulin, Wu Di, Li Xiaodong, “Photocatalytic decomposition of hexachlorobenzene on nano-titanium dioxide films—Experimental study and mechanistic considerations,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 32, no. 3, pp. 458–464, 2013.

[10] N. V. Gallardo-Rivas, J. Guzman, S. Gutierrez-Granados, M. G. Garcia-Jimenez, J. G. Ibanez, and U. Paramo-Garcia, “Kinetics and product analysis of the electrochemical dehalogenation of hexachlorobenzene,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 26, no. 4, pp. 790–796, 2015.

[11] W. Klusmeier, P. Vögler, K.-H. Ohrbach, H. Weber, and A. Kettrup, “Thermal decomposition of pentachlorobenzene, hexachlorobenzene and octachlorostyrene in air,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 14, no. 1, pp. 25–36, 1988.

[12] J. Stach, V. Pekárek, R. Endršt, and J. Hetflejš, “Dechlorination of hexachlorobenzene on MWI fly ash,” *Chemosphere*, vol. 39, no. 14, pp. 2391–2399, 1999.

[13] M. Yan, X. Li, T. Chen, S. Lu, J. Yan, and K. Cen, “Effect of temperature and oxygen on the formation of chlorobenzene as the indicator of PCDD/Fs,” *J. Environ. Sci.*, vol. 22, no. 10, pp. 1637–1642, 2010.

[14] N. T. Hue, H. Nam, and N. H. Tung, “A Preliminary Investigation of Pentachlorobenzene Amount Created from Municipal Waste Incinerators and Industrial Furnaces at Some Provinces in Northern Vietnam,” *Asian J. Chem.*, vol. 27, no. 3, pp. 1167–1170, 2015.