

CHARACTERISTICS, DISTRIBUTION, CORRELATION AND FORMATION TRENDS OF CHLOROBENZENS COMPOSITIONS IN INDUSTRIAL COMBINATION AND INDUSTRIAL PRODUCTION FURNACE

Nguyen Thi Thu Thuy^{1*}, Phi Thi Huong^{1,2}

¹TNU - University of Science, ²Thai Binh Gifted High School

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	03/7/2023	In this study, to evaluate the concentrations and distribution characteristics of 07 chlorobenzenes (CBzs), we analyzed 25 samples including fly ash and bottom ash collected at 03 industrial production furnaces and 04 waste incinerators, on gas chromatography-mass spectrometry equipment. The average concentration of CBzs in industrial furnaces is from 0.723 to 34.2 ng/g and waste incinerators are 0.745 to 35.4 ng/g. The percentage distribution of CBzs in fly ash tends to be high with high chlorine compounds such as PeCB, HCB, TeCB, in bottom ash, low chlorine compounds such as 1,3-DCB, 1,2,4-TCB tends to account for a higher percentage. The study also correlates and predicts the mechanism of formation or dechlorination of CBzs compounds according to precursor formation and <i>de novo</i> mechanisms: 1,2/1,3-DCB → 1,2,4-TCB → 1,2,3,4-TeCB → PeCB → HCB. Information from research results contributes to additional information about unintentional emission sources, as well as the tendency to form in waste incinerators and industrial furnaces
Revised:	25/7/2023	
Published:	25/7/2023	
KEYWORDS		
CBzs		
Waste incineration		
Industrial production furnace		
Fly ash		
Bottom ash		

ĐẶC TRƯNG PHÂN BỐ, MỐI TƯƠNG QUAN VÀ XU HƯỚNG HÌNH THÀNH CỦA CÁC HỢP CHẤT CHLOROBENZENS TRONG TRO THẢI LÒ ĐỐT RÁC VÀ LÒ SẢN XUẤT CÔNG NGHIỆP

Nguyễn Thị Thu Thúy^{1*}, Phí Thị Hương^{1,2}

¹Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên, ²Trường Trung học phổ thông chuyên Thái Bình

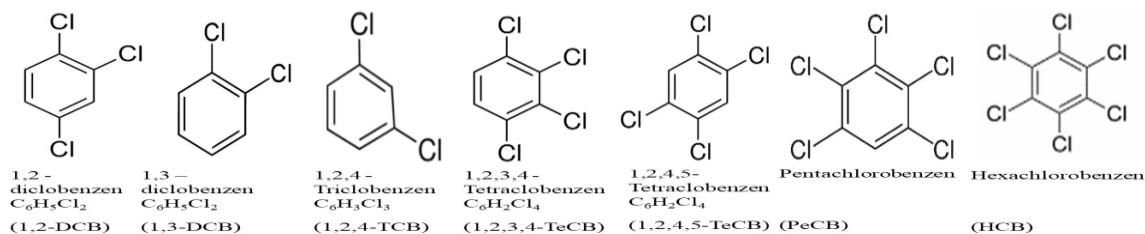
THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	03/7/2023	Trong nghiên cứu này, để đánh giá hàm lượng, đặc trưng phân bố của 07 hợp chất chlorobenzenes (CBzs), chúng tôi đã phân tích 25 mẫu bao gồm tro bay và tro đáy thu thập tại 03 lò sản xuất công nghiệp và 04 lò đốt rác thải, trên thiết bị sắc ký khí khối phổ. Hàm lượng trung bình của các CBzs trong lò sản xuất công nghiệp từ 0,723 đến 34,2 ng/g và lò đốt rác thải là 0,745 đến 35,4 ng/g. Tỷ lệ phần trăm phân bố của các CBzs trong tro bay xu hướng chiếm tỷ lệ cao là các hợp chất clo cao như PeCB, HCB, TeCB, trong tro đáy thì các hợp chất clo thấp như 1,3-DCB, 1,2,4-TCB lại có xu hướng chiếm tỷ lệ cao hơn. Nghiên cứu cũng đưa ra mối tương quan và dự đoán sự hình thành hoặc khử clo của các hợp chất CBzs do sự chuyển hóa của các hợp chất hoặc cơ chế <i>de novo</i> : 1,2/1,3-DCB → 1,2,4-TCB → 1,2,3,4-TeCB → PeCB → HCB. Thông tin kết quả nghiên cứu góp phần bổ sung về nguồn phát thải không chủ định, cũng như xu hướng hình thành trong lò đốt rác thải và lò sản xuất công nghiệp.
Ngày hoàn thiện:	25/7/2023	
Ngày đăng:	25/7/2023	
TỪ KHÓA		
CBzs		
Lò đốt rác thải		
Lò sản xuất công nghiệp		
Tro bay		
Tro đáy		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8262>

* Corresponding author. Email: thuyntt@tnus.edu.vn

1. Giới thiệu

Các dẫn xuất chlorobenzenes (CBzs), tạo thành một nhóm ổn định, không màu, hợp chất có mùi dễ chịu. Nguyên tử clo có thể được thay thế cho các nguyên tử hydro trên vòng benzen, hình thành thành hai hợp chất chlorobenzenes khác nhau. Số chất CBzs tương ứng với số nguyên tử clo trong phân tử từ 1 đến 6 được chỉ ra trong hình 1.



Hình 1. Công thức cấu tạo của 7 hợp chất chlorobenzen

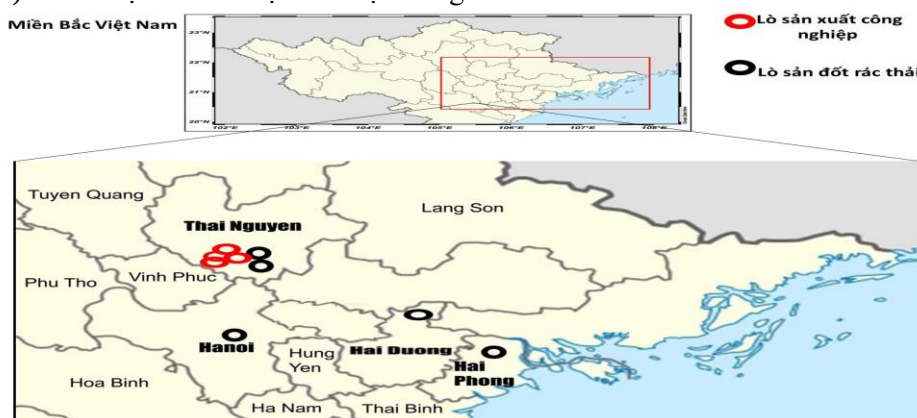
Các chlorobenzenes được liệt kê vào danh sách các chất gây độc, mức độ độc tính của chúng tăng dần theo số nguyên tử clo gắn trên vòng benzen. Các CBzs có thể hấp thụ vào con người và động vật thông qua con đường tiêu hóa, hô hấp và qua da. Sau khi hấp thụ các CBzs tồn tại trong một thời gian dài, chủ yếu trong mô mỡ và với số lượng nhỏ trong gan và các cơ quan khác. Pentachlorobenzenes và hexachlorobenzenes được phân loại là chất gây ung thư có thể xảy ra do Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ. Do độc tính của một số chlorobenzenes, nên chúng được xếp hạng trong danh sách của các chất ô nhiễm cần loại bỏ [1], [2].

Các hoạt động đốt chất thải, quá trình nhiệt trong lò công nghiệp luyện kim, sản xuất gạch, sản xuất xi măng (đốt hoặc sản xuất kim loại), cũng như sự đốt cháy từ nguồn chất thải nguy hại (đặc biệt là những nguồn liên quan đến clo) được coi là các nguồn phát thải không chủ định (U-POPs) tiềm năng các hợp chất hữu cơ bền vững. Quá trình hình thành các hợp chất POPs không chủ định trong các lò đốt thường theo các cơ chế sau [3] – [5]: Thứ nhất: Sự phá hủy không hoàn toàn của vật liệu được đốt nhưng trong vật liệu này đã có sẵn CBzs; Thứ hai: Hình thành do sự chuyển hóa của các hợp chất là tiền chất của CBzs; Thứ ba: Hình thành ở vùng nhiệt độ thấp từ các hạt cacbon và các hợp chất chứa clo - tổng hợp *de novo* (*de novo synthesis*). Mức độ ô nhiễm và phát thải của CBzs trong các mẫu tro bay và tro đáy của lò đốt rác và các lò đốt công nghiệp cũng đã được đánh giá trong một số nghiên cứu trước của tác giả. Tuy nhiên, kết quả mới chỉ tập trung phân tích chủ yếu hai chỉ tiêu PeCBz, HCB năm 2016 [6] và phân tích thêm 7 hợp chất CBzs trong nhóm chlorobenzenes [6] – [8]. Một số nghiên cứu khác tại Trung Quốc cũng chỉ tập trung chủ yếu vào hai đồng loại PeCBz, HCB trong đối tượng khí thải, tro thải lò đốt [9] – [11]. Như vậy, bộ số liệu đưa ra chưa thể phản ánh hết được xu hướng phân bố, tích lũy và đặc biệt chưa đưa ra được cơ chế chuyển đổi *de novo* của các hợp chất CBzs trong các loại lò đốt ngành sản xuất công nghiệp (luyện kim, gạch) và rác thải (rác sinh hoạt, y tế). Vì vậy, đối với nghiên cứu này, hàm lượng của các CBzs được phân tích đồng thời trong các mẫu tro bay, tro đáy trong lò đốt các ngành sản xuất công nghiệp, và đốt rác thải tại một số tỉnh thuộc miền bắc Việt Nam. Kết quả phân tích sẽ cung cấp những thông tin cập nhật về mức độ ô nhiễm, đặc trưng phân bố và xu hướng hình thành *de novo* các hợp chất clo cao như: PeCB, HCB (giống dioxin) từ các hợp chất clo thấp.

2. Phương pháp nghiên cứu

Mẫu lò sản xuất công nghiệp được thu thập tại các nhà máy thuộc tỉnh Thái Nguyên gồm 10 mẫu, được lấy vào tháng 03/2014: 01 nhà máy luyện kẽm oxít (CN1-CN3); 01 nhà máy luyện đúc gang (CN4-CN6); 01 nhà máy luyện kim (C7-CN9), 01 nhà máy gạch tuynel (CN11). Mẫu tro bay được thu thập từ tháng 03 đến tháng 05/2017 tại một số tỉnh gồm: Hải Phòng (lò đốt rác y tế: SH1-SH10, lò đốt rác sinh hoạt: SH11-SH16), lò đốt rác sinh hoạt tại Hà Nội (SH17); Thái

Nguyên (lò đốt rác sinh hoạt mẫu từ SH18-SH21); Hải Dương (lò đốt rác công nghiệp, mẫu từ SH22-SH25). Sơ đồ vị trí mẫu được thể hiện trong hình 2.



Hình 2. Sơ đồ lấy mẫu nghiên cứu

Các mẫu tro bay và tro đáy sau khi thu thập được bảo quản trong tủ lạnh sâu ở nhiệt độ -20°C . Trước khi xử lý, mẫu được làm khô đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ phòng. Khoảng 10 g mẫu khô ($\pm 0,01$ mg) được cân chính xác cho vào trong bình nón 250 mL, trộn đều với 10 g Na_2SO_4 khan, thêm 10 μL chuẩn đồng hành CB 209 (deca-clobiphenyl) nồng độ 10 ng/g cho tính toán hiệu suất thu hồi. Thêm 60 mL hệ dung môi hexan: acetone (1:1, v/v), nút kín, lắc trên máy lắc rung cơ học, thời gian lắc chiết 12 - 15 giờ và tốc độ lắc 150 vòng/phút. Dịch chiết sau khi được lọc gạn qua phễu có chứa 2 g Na_2SO_4 để loại nước vào bình quả lê 250 mL, được chuyển sang cô cất quay tại điều kiện: Nhiệt độ $t^0 = 40^{\circ}\text{C}$ trong suốt quá trình cất quay; Áp suất $P = 700$ mbar - 350 mbar; Tốc độ quay $V = 30$ vòng/phút. Dung dịch chiết tiếp tục được làm sạch bằng axit H_2SO_4 44% và bột đồng, cột silicagel đa lớp. Rửa giải các CBzs bằng dung môi diclometan-hexan (1:3 v/v). Dịch chiết sau đó được cô quay chân không đến thể tích từ 3-5 mL, sau đó được làm giàu bằng phương pháp cô đuổi nitơ về 0,5 - 1 mL. Chất nội chuẩn PeCNB (Pentaclonitrobenzen) nồng độ 10 ng/g được thêm vào và định mức đến 1 mL bằng hecxa. Các CBzs được phân tích định lượng bằng máy sắc ký khí khối phổ (GC 6890N MS 5973N; Công nghệ Agilent) và DB-5 cột mao quản silica nung chảy (30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μm ; Agilent Technologies), tại Viện Công nghệ Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Chương trình nhiệt độ lò cột được cài đặt như sau: nhiệt độ ban đầu 50°C , tăng lên đến 120°C ($7^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, giữ 2 phút) và tăng dần lên 280°C ($10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, giữ 5 phút). Giới hạn phát hiện của các CBzs là 0,05 ng/g; giới hạn định lượng là 0,1 ng/g.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xu hướng phân bố các CBzs trong tro bay

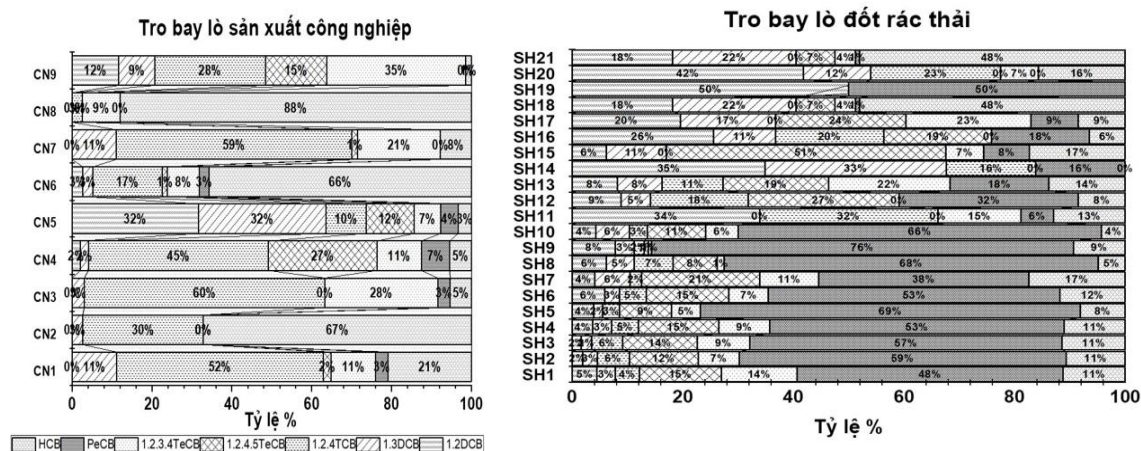
Hàm lượng và tỷ lệ % phân bố của các CBzs trong tro bay được đánh giá với hai loại lò đốt: lò sản xuất công nghiệp (luyện kim, sản xuất gạch) và lò đốt rác thải (sinh hoạt, y tế và công nghiệp). Kết quả phân tích được đưa ra trong hình 3 và bảng 1. Kết quả cho thấy, trong các lò đốt sản xuất công nghiệp hàm lượng trung bình của các CBzs là 1,46 - 34,2 ng/g. Tỷ lệ phần trăm phân bố trung bình của các hợp chất 1,2,4-TCB cao nhất với 45,2% (dao động: 2,5-60%); tiếp theo là HCB với tỷ lệ % là 20% (dao động: 1,5-20%); 1,2,3,4-TeCB là 16,1% (dao động: 0-35%). Các hợp chất còn lại chiếm tỷ lệ khá thấp là 2%; 3,2%; 4,3% và 9,1% tương ứng với PeCB, 1,2-DCB, 1,2,4,5-TeCB, và 1,3-DCB. Điều này có thể lí giải trên một số cơ sở sau: (1) 1,3-DCB là chất dễ bay hơi với điểm sôi thấp, dễ dàng thoát ra khỏi các hạt tro còn lại trong vùng nhiệt độ cao của khoang lò. (2) Trong quá trình luyện gang, thép sự có mặt của các kim loại, oxit kim loại (Fe, Cu, FeO, Fe_2O_3 , CuO...) đóng vai trò như chất xúc tác trong quá trình khử clo của các hợp

chất CBz có clo cao như HCB, PeCB tạo thành các CBzs có clo thấp hơn là 1,2,4,5/1,2,3,4 - TeCB và 1,2,4 - TCB chiếm lượng lớn; (3) Quá trình khử clo của 1,2,4 - TCB cũng tạo thành sản phẩm chính là 1,3 - DCB, điều này cũng có thể lý giải vì sao hàm lượng của 1,2,4-TCB cao. Mức độ tích lũy của các đồng loại CBzs trong nghiên cứu này tương đối phù hợp với các nghiên cứu tương tự được đưa ra của nhóm tác giả Ma và cộng sự [12], Li và cộng sự [13].

Bảng 1. Hàm lượng của các CBzs trong tro thải lò sản xuất công nghiệp và đốt rác thải

	Hàm lượng các CBzs trong tro thải (ng/g)						
	1,2-DCB	1,3-DCB	1,2,4-TCB	1,2,4,5-TeCB	1,2,3,4-TeCB	PeCB	HCB
Lò đốt rác thải							
<i>Tro bay</i>							
Trung bình	0,745	1,03	0,883	1,71	1,01	6,59	1,58
Min	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,140	< LOD
Max	2,21	8,23	3,66	3,80	2,88	23,7	6,83
SD	0,532	1,85	0,839	1,26	0,917	6,79	1,68
<i>Tro đáy</i>							
Trung bình	10,5	35,4	6,56	19,1	6,09	7,52	6,99
min	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,280	< LOD	0,121
max	29,5	356	18,5	281	22,4	35,6	21,9
SD	10,5	83,2	6,99	65,4	7,34	13,0	7,95
Lò sản xuất công nghiệp							
<i>Tro bay</i>							
Trung bình	2,38	6,89	34,0	3,28	12,1	1,46	15,2
Min	< LOD	< LOD	0,614	< LOD	< LOD	< LOD	0,31
Max	16,7	25,8	138,0	13,9	48,4	3,6	37,6
SD	5,44	9,06	44,04	4,53	15,8	1,54	13,4
<i>Tro đáy</i>							
Trung bình	0,723	11,0	6,74	0,917	9,88	0,030	6,02
Min	< LOD	0,410	0,330	< LOD	0,176	0,000	0,120
max	1,83	44,3	22,8	2,47	45,8	0,051	24,7
SD	0,968	18,7	9,66	1,02	20,1	0,028	10,6

Trong tro bay lò đốt rác thải, hàm lượng PeCB khá cao, trung bình 6,59 ng/g (dao động từ 0,140 đến 23,7 ng/g); hàm lượng trung bình của 1,2-DCB; 1,3-DCB; 1,2,4-TCB; 1,2,4,5-TeCB; 1,2,3,4-TeCB và HCB tương ứng là 0,754 ng/g; 1,03 ng/g; 0,883 ng/g; 1,71 ng/g; 1,00 ng/g; và 1,58 ng/g.

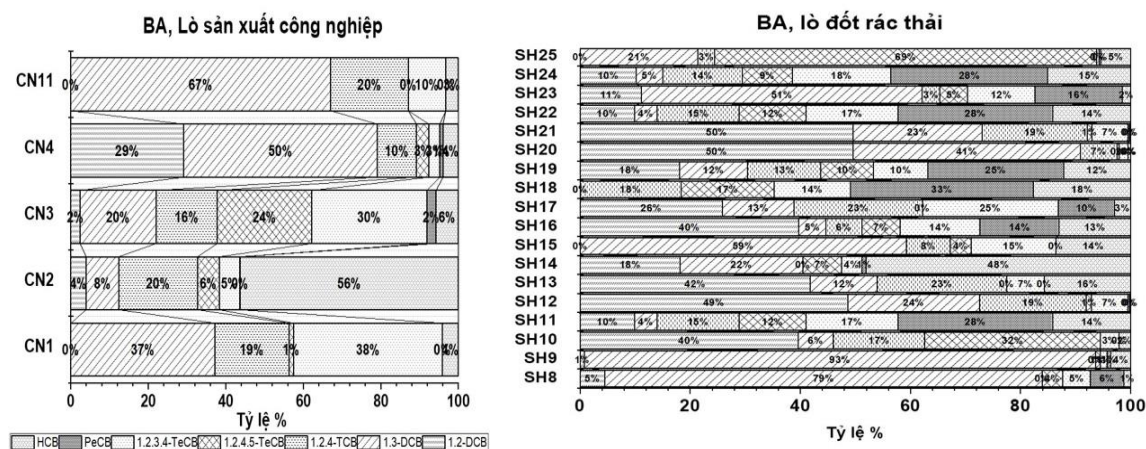


Hình 3. Tỷ lệ % phân bố của các CBzs trong tro bay lò sản xuất công nghiệp và đốt rác thải

Mặc dù hàm lượng PeCB trong tro bay lò đốt rác cao hơn so với các hợp chất còn lại. So với hàm lượng của các CBzs trong tro bay lò đốt rác công nghiệp thì sự khác biệt không đáng kể (Mann whitney test, $p > 0,05$). Tuy nhiên, xu hướng phân bố của từng hợp chất CBzs so với hàm lượng CBz tổng trong tro bay của lò đốt rác lại có sự thay đổi, theo thứ tự: PeCB (38,9%) > 1,2,4,5-TeCB (14,8%) > HCB (11%) ~ 1,2-DCB (10%) > 1,3-DCB (8,7%) ~ 1,2,4-TCB (8,6%) ~ 1,2,3,4 (8,0 %). Sự khác biệt về mức độ tích lũy của CBzs trong lò đốt rác so với lò luyện kim và gạch có thể lí giải do nguồn nguyên liệu đầu vào khác nhau khá lớn. Đặc biệt đối với lò đốt rác, nguồn nguyên liệu rác không được phân loại, bao gồm rất nhiều thành phần rác với các chất liệu khác nhau (nhựa, kim loại, chất hữu cơ, clo...). Do vậy, cơ chế hình thành các hợp chất CBzs cũng có sự khác biệt [14]. Hàm lượng các CBzs trong tro bay nghiên cứu này tương tự như thu được từ lò đốt rác thải rắn (tổng nồng độ trung bình CBzs 16,6 ng/g) của tác giả Zang và cộng sự [11].

3.2. Xu hướng phân bố của các CBzs trong tro đáy

Tương tự như tro bay, hàm lượng của các CBzs cũng được phân tích trong lò đốt sản xuất công nghiệp và lò đốt rác thải. Kết quả chỉ ra trong bảng 1 cho thấy hàm lượng trung bình của các CBzs trong lò sản xuất công nghiệp dao động từ 0,03 đến 11,0 ng/g. Trong đó hợp chất 1,3-DCB cao nhất là 11 ng/g (dao động từ 0,410 – 44,3 ng/g); hàm lượng của PeCB được tìm thấy thấp nhất trong 7 hợp chất CBzs phân tích, dao động từ < LOD đến 0,03 ng/g. Từ hình 4 cho thấy, khác với tro bay, tỷ lệ phân bố của các CBzs trong tro đáy lò sản xuất công nghiệp theo thứ tự: 1,3-DCB (36,3%) > 1,2,4-TCB ~ 1,2,3,4-TeCB (17%) > HCB (14%) > 1,2-DCB ~ 1,2,4,5-TeCB (7%) > PeCB (0,7%). Tỷ lệ phần trăm tích lũy các đồng loại CBzs trong lò xi măng ở Trung Quốc (2016) khá giống lò đốt rác trong nghiên cứu này, chiếm tỉ lệ cao đều là 1,3-DCB; 1,2,4-TCB và HCB, còn 1,2,4,5-TeCB và PeCB lại chiếm tỉ lệ khá thấp [15].



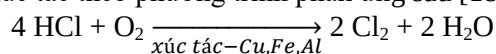
Hình 4. Tỷ lệ % phân bố của các CBzs trong tro đáy lò sản xuất công nghiệp và đốt rác thải

Đối với các lò đốt rác thải, các hợp chất CBzs cũng được tìm thấy trong hầu hết các mẫu. Hàm lượng trung bình của các CBzs dao động từ 6,09 đến 35,4 ng/g. Hàm lượng trung bình được tìm thấy cao nhất vẫn là 1,3-DCB, tiếp theo là 1,2,4,5-TeCB (19,1 ng/g), các hợp chất còn lại có độ chênh lệch không đáng kể. Xu hướng phân bố (%) của các CBzs trong tro đáy của các lò đốt rác thải được thể hiện trong hình 3, với thứ tự là: 1,3-DCB (27%) ~ 1,2-DCB (21%) > 1,2,4-TCB (11%) ~ 1,2,3,4-TeCB (10,6%) ~ 1,2,4,5-TeCB (9,8%) ~ PeCB (11%) ~ HCB (10%). Như vậy, có thể thấy so với các lò sản xuất công nghiệp thì xu hướng phân bố không quá khác biệt. Trong các mẫu tro đáy, do chịu tác động của nhiệt độ cao trong lò nung ($> 1000^{\circ}\text{C}$), sự có mặt của các chất xúc tác trong nguyên liệu đầu vào của nhà máy luyện kim, gạch tuynel, lò đốt rác thải dẫn đến quá trình khử clo của các CBzs có clo cao như HCB, PeCB tạo thành sản phẩm clo thấp. Điều này cũng giải thích vì sao PeCB, HCB chiếm tỷ lệ thấp hơn [16].

3.3. Mối tương quan và cơ chế hình thành các hợp chất chlorobenzenes từ quá trình đốt cháy

Trong các lò đốt, nhiều quá trình đốt cháy xảy ra như phân hủy nhiệt và oxy hóa. Vì vậy, các hợp chất hữu cơ không chỉ tạo ra các sản phẩm CO_2 , CO , H_2O mà còn tạo ra một lượng lớn các sản phẩm hữu cơ trung gian. Nhiều hợp chất hóa học bền vững vẫn không bị phá hủy hoàn toàn trong quá trình đốt cháy ở khoảng $> 1000^\circ\text{C}$. Một số hợp chất hữu cơ được tạo ra trong nhiều phản ứng phụ và giải phóng ra khu vực cháy và bên ngoài lò đốt [17]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi quan tâm đến quá trình hình thành các CBzs theo 2 cơ chế: chuyển hóa các chất và cơ chế *de novo*. Để dự đoán được quá trình hình thành của các hợp chất CBzs trong lò đốt, dựa trên các số liệu đo được, sử dụng phần mềm Origin 2021 (Correlation, Pearson, $P < 0,05$) để đưa ra được mối tương quan giữa các hợp chất. Kết quả phân tích được thể hiện trong hình 5.

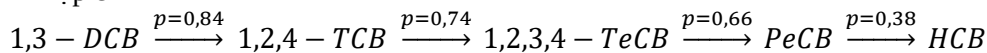
Trong tro bay các lò sản xuất công nghiệp, chúng tôi tìm thấy mối tương quan khá cao giữa các hợp chất 1,3-DCB, 1,2,4-TCB và 1,2,3,4-TeCB. Tuy nhiên không có mối tương quan với các hợp chất PeCB, HCB với các hợp chất clo thấp. Trong quá trình đốt cháy của lò đốt, sự có mặt của clo đóng vai trò quan trọng trong việc tạo thành các hợp chất hữu cơ clo. Clo thường tồn tại ở dạng clorua trong tro bụi (50-60%), một phần trong xỉ và than tro. Phần còn lại của clo được giải phóng vào môi trường như khí thải của hydro clorua (HCl), trong khi chỉ có một lượng nhỏ được phát hành dưới hình thức clo phân tử (Cl_2). Trong khí thải, bên ngoài vùng đốt, hydro clorua có thể trải qua một phân hủy xúc tác theo phương trình phản ứng sau [18]:



Sự hình thành các hợp chất có thể dự đoán như sau:

$1,3 - \text{DCB} \xrightarrow{p=0,73} 1,2,4 - \text{TCB} \xrightarrow{p=0,96} 1,2,3,4 - \text{TeCB}$. Điều này khá phù hợp với thực tế khi tỷ lệ của các hợp chất này khá cao so với các hợp chất CBzs còn lại. Cơ chế này tương tự như cơ chế được đưa trong nghiên cứu của Yang-Shih [18].

Trong tro bay lò đốt rác thải, mối tương quan khá cao giữa các cặp 1,3-DCB/1,2,4-TCB; 1,2,3,4-TeCB/PeCB; 1,2,4,5-TeCB/PeCB; 1,2,3,4-TeCB/HCB được tìm thấy, cặp 1,2,4-TCB/1,2,3,4-TeCB mỗi tương quan trung bình (hình 3). Từ đó, có thể dự đoán được cơ chế hình thành các hợp chất CBzs như sau:

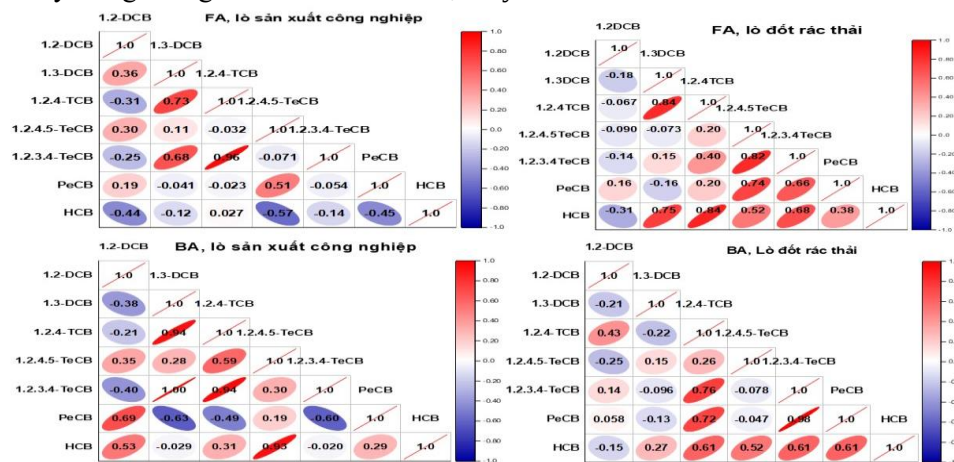


Như vậy, có thể thấy, mối tương quan của các CBzs trong lò đốt rác thải hình thành đầy đủ 07 đồng phân, từ các clo thấp 1,3-DCB đến các CBzs có clo cao PeCB HCB. Cơ chế này cũng đã được chứng minh trong nghiên cứu của tác giả Yang-Shih [48], mặc dù mối tương quan của cặp PeCB/HCB ở mức thấp. Sự hình thành của các CBzs trong tro bay lò đốt rác có thể theo cơ chế *de novo*, hình thành ở nhiệt độ thấp của lò đốt rác thải, liên quan đến độ ẩm của rác. Các tác giả Huang và Buekens đã mô tả đây là quá trình phân nhỏ và biến đổi của các hợp chất có chứa các nguyên tử cacbon sang các hợp chất dạng mạch vòng. Quá trình này thường xảy ra trong vùng nhiệt độ từ $250 - 400^\circ\text{C}$ [3], [14]. Phản ứng tổng hợp được hình thành từ các nguyên tử cacbon có trong tro bay. Các ion kim loại như Cu ảnh hưởng mạnh đến sự hình thành các hợp chất hữu cơ clo bền vững, các kim loại như Fe, Pb có mức ảnh hưởng nhỏ hơn. Ngoài ra, sự có mặt của oxy cũng là yếu tố quyết định đến sự hình thành của các hợp chất POPs theo cơ chế *de novo* và tỷ lệ tăng theo nồng độ của oxy. Các dạng khí có chứa clo như HCl, Cl_2 là một phần không thể thiếu và ảnh hưởng đáng kể đến phản ứng *de novo* [14]. Điều đó, dẫn đến sự hình thành đầy đủ các đồng phân hơn so với lò sản xuất công nghiệp.

Tương tự như trong tro bay lò sản xuất công nghiệp, mối tương quan của các CBzs không thay đổi. Kết quả trong hình 5 cho thấy, các cặp 1,3-DCB/1,2,4-TCB; 1,2,4-TCB/1,2,3,4-TeCB vẫn có mối tương quan rất cao (0,94).

Trong tro đáy lò đốt rác thải, chúng tôi cũng tìm thấy mối tương quan đối với cả 07 đồng phân CBzs. Mối tương quan tương tự như trong tro bay, xu hướng hình thành có thể của các CBzs như sau: $1,2 - \text{DCB} \xrightarrow{p=0,43} 1,2,4 - \text{TCB} \xrightarrow{p=0,76} 1,2,3,4 - \text{TeCB} \xrightarrow{p=0,98} \text{PeCB} \xrightarrow{p=0,61} \text{HCB}$.

Tuy nhiên, có sự khác biệt ở đây là sự hình thành từ 1,2-DCB, mặt khác so với tro bay thì hệ số tương quan của các cặp đều rất cao. Điều này có thể liên quan đến quá trình ủ nhiệt của các mẫu tro đáy trong thời gian dài trước khi được lấy ra khỏi lò đốt.



Hình 5. Đánh giá mối tương quan của 07 CBZs trong các loại lò đốt

Ngoài quá trình hình thành trong lò đốt, thì các hợp chất như HCB, PeCB cũng bị khử clo. Một số nghiên cứu khác đã chỉ ra trong quá trình đốt cháy, PeCB kém bền hơn so với HCB, sự suy thoái của PeCB bắt đầu từ 600 °C tạo ra sản phẩm chính là HCB, trong khi HCB khó bị phân hủy trong khoảng 600 - 800 °C, ở 1000 °C HCB bắt đầu phân hủy nhưng không hoàn toàn [17]. Các chlorobenzenes có số nguyên tử clo cao như HCB và PeCB thường bị phân hủy thành các chlorobenzenes có số nguyên tử clo thấp hơn. Sự có mặt của các kim loại, oxit kim loại khác nhau trong quá trình đốt cháy sẽ tạo thành các đồng phân CBZs khác nhau. Điều này đã được nghiên cứu bởi nhóm tác giả Yang – Shih và cộng sự, 2012, khi có mặt của chất xúc tác như Fe, Pb thì sản phẩm chính của quá trình phân hủy HCB là 1,2,3,4-TeCB; 1,2,3,5-TeCB và 1,2,4-TCB [18]. Bên cạnh đó, nhóm tác giả Aittola và cộng sự, 1996 [19], cũng đã đưa ra kết quả nghiên cứu về quá trình khử của HCB khi có mặt của chất xúc tác CuO, thì quá trình phân hủy HCB tạo ra 76,1% các đồng loại DCB, MCB trong đó 1,3-DCB chiếm đến 40% và 1,2-DCB chỉ chiếm 7,7%. Điều này có thể giải thích vì sao hàm lượng của 1,2-DCB, PeCB trong các mẫu khá thấp, trong khi 1,2,4-TCB, 1,2,3,4- TeCB và HCB thường cao hơn.

4. Kết luận

Hàm lượng, đặc trưng phân bố của 07 CBZs đã được đánh giá trong hai loại lò đốt: sản xuất công nghiệp và rác thải. Hàm lượng của các CBZs trong lò sản xuất công nghiệp là 0,723 đến 34,2 ng/g và lò đốt rác thải là 0,745 đến 35,4 ng/g. Xu hướng phân bố của các đồng phân trong tro bay chiếm tỷ lệ chính là các hợp chất clo cao như PeCB (38,9%) trong lò đốt rác thải, HCB (20%) trong lò công nghiệp, và TeCB (14-16%). Trong khi ở tro đáy là các hợp chất clo thấp như 1,3-DCB (27-36,3%), 1,2-DCB (21%) trong lò đốt rác thải. Sự khác biệt giữa tro bay và tro đáy có thể liên quan đến cơ chế hình thành, nhiệt độ lò đốt cũng như nguồn nguyên liệu đầu vào của từng loại lò đốt. Mối tương quan giữa 07 CBZs cũng được đánh giá cho thấy, mức độ tương quan và xu hướng hình thành trong lò công nghiệp là từ 1,3 – DCB, 1,2,4-TCB và 1,2,3,4-TeCB. Trong các lò đốt rác thải xu hướng hình thành đầy đủ cả 07 hợp chất CBZs, từ 12/1,3-DCB đến PeCB và HCB. Kết quả nghiên cứu này cũng khẳng định sự có mặt của các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, phát thải không chủ định trong các lò đốt. Tỷ lệ phân bố cũng như xu hướng hình thành góp phần kiểm soát các điều kiện đốt, cũng như hệ thống xử lý tại các nhà máy sản xuất công nghiệp cũng như các lò đốt rác thải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] UNEP (United Nations Environmental Program), *Stockholm convention on persistent organic pollutants*. Stockholm, Sweden, 2001.
- [2] UNEP (United Nations Environmental Program), *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)*, Stockholm, Sweden, 2009.
- [3] H. Huang and A. Buekens, "Chemical kinetic modeling of *de novo* synthesis of PCDD/F in municipal waste incinerators," *Chemosphere*, vol. 44, no. 6, pp. 1505-1510, 2001.
- [4] Environnement Canada, *Proposed Risk Management Strategy for Penta- and Tetrachlorobenzenes under CEPA 1999*, Environment Canada, 2005
- [5] G. Schwarz and L. Stieglitz, "Formation of organohalogen compounds in fly ash by metal-catalyzed oxidation of residual carbon," *Chemosphere*, vol. 25, no. 3, pp. 277-282, 1992.
- [6] T. H. Nguyen, T. T. T. Nguyen, and H. T. Nguyen, "Polychlorobenzenes and polychlorinated biphenyls in ash and soil from several industrial areas in North Vietnam: residue concentrations, profiles and risk assessment," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 38, pp. 399-411, 2016.
- [7] H. T. Nguyen, T. T. T. Nguyen, H. T. Nguyen, A. Q. Hoang, L. H. Pham, and M. B. Tu, "Levels, profiles, and emission characteristics of chlorobenzenes in ash samples from some industrial thermal facilities in northern Vietnam," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 188-198, 2019
- [8] T. T. T. Nguyen, A. Q. Hoang, V. D. Nguyen, H. T. Nguyen, V. T. Vu, X. T. Vuong, and M. B. Tu, "Concentrations, profiles, emission inventory, and risk assessment of chlorinated benzenes in bottom ash and fly ash of municipal and medical waste incinerators in northern Vietnam," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 13340-13351, 2021.
- [9] G. Liu, M. Zheng, W. Liu, C. Wang, B. Zhang, and L. Gao, "Atmospheric emission of PCDD/Fs, PCBs, hexachlorobenzene, and pentachlorobenzene from the coking industry," *Environmental Science & Technology*, vol. 43, no. 24, pp. 9196-9201, 2009.
- [10] Z. Nie, G. Liu, W. Liu, B. Zhang, and M. Zheng, "Characterization and quantification of unintentional POP emissions from primary and secondary copper metallurgical processes in China," *Atmospheric Environment*, vol. 57, pp. 109-115, 2012.
- [11] H. Zhang, L. Jiang, X. Zhou, T. Zeng, Z. He, X. Huang, and S. Song, "Determination of hexachlorobutadiene, pentachlorobenzene, and hexachlorobenzene in waste incineration fly ash using ultrasonic extraction followed by column cleanup and GC-MS analysis," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 410, pp. 1893-1902, 2018.
- [12] X. Ma, M. Zheng, W. Liu, Y. Qian, X. Zhao, and B. Zhang, "Synergic effect of calcium oxide and iron (III) oxide on the dechlorination of hexachlorobenzene," *Chemosphere*, vol. 60, no. 6, pp. 796-801, 2005.
- [13] Li. S, M. Zheng, W. Liu, G. Liu, K. Xiao, and C. Li, "Estimation and characterization of unintentionally produced persistent organic pollutant emission from converter steelmaking processes," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 21, no. 12, pp. 7361-7368, 2018.
- [14] H. Huang and A. Buekens, "On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes," *Chemosphere*, vol. 31, no. 9, pp. 4099-4117, 1995.
- [15] Y. Q. Li, M. X. Zhan, T. Chen, J. Zhang, X. D. Li, J. H. Yan, and A. Buekens, "Formation, reduction and emission behaviors of CBzs and PCDD/Fs from cement plants," *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 16, no. 8, pp. 1942-1953, 2016.
- [16] C. Liu, X. Jiang, F. Wang, X. Yang, and T. Wang, "Hexachlorobenzene dechlorination as affected by nitrogen application in acidic paddy soil," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, no. 1-3, pp. 709-714, 2010.
- [17] W. Klusmeier, P. Vögler, K. H. Ohrbach, and H. Weber, "Thermal decomposition of pentachlorobenzene, hexachlorobenzene and octachlorostyrene in air," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 14, no. 1, pp. 25-36, 1988.
- [18] Y. Shih, Y. C. Chen, M. Chen, Y. Tai, and C. P. Tso, "Dechlorination of hexachlorobenzene by using nanoscale Fe and nanoscale Pd/Fe bimetallic particles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 332, no. 2-3, pp. 84-89, 2009.
- [19] J. P. Aittola, J. Paasivirta, A. Vattulainen, S. Sinkkonen, J. Koistinen, and J. Tarhanen, "Formation of chloroaromatics at a metal reclamation plant and efficiency of stack filter in their removal from emission," *Chemosphere*, vol. 32, no. 1, pp. 99-108, 1996.