

Nghiên cứu xử lý Polyclobiphenyl bằng phương pháp hóa nhiệt xúc tác

Phần I. Ảnh hưởng của chất mang MB và chất phản ứng CAO đến phân hủy nhiệt Polyclobiphenyl

Nguyễn Kiều Hưng*, Đỗ Quang Huy, Trần Văn Sơn,
Đỗ Sơn Hải, Đỗ Thị Việt Hương

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 29 tháng 10 năm 2008

Tóm tắt. Bài báo đã tiến hành nghiên cứu phân hủy PCBs ở nhiệt độ 600°C có sử dụng chất mang là MB và chất phản ứng là CAO. Sản phẩm phản ứng đã được xác định. Có sự khác biệt về sản phẩm phân hủy PCBs khi chỉ sử dụng MB và khi sử dụng hỗn hợp MB và CAO. Khi sử dụng 3,0 gam MB có chứa từ 1,0 đến 3,0 gam CAO thì sản phẩm khí hình thành chỉ có chứa 1,2-benzendicacboxylic axit không độc; PCBs còn lại trên MB chỉ còn 4 đến 6 nguyên tử clo trong phân tử. Hiệu suất phân hủy PCBs tăng khi sử dụng thêm chất phản ứng CAO, và đạt cao nhất là 98,88%.

1. Đặt vấn đề

Polyclobiphenyl (PCBs) là một hỗn hợp chất cơ clo được sử dụng làm chất điện môi trong dầu biến thế, chất kháng cháy trong dầu thủy lực, chất dẻo hóa, và chất cho vào mực in,.... Bên cạnh đó, PCBs còn là hỗn hợp chất gây ô nhiễm môi trường; gây ung thư ở người; làm ảnh hưởng đến hệ thần kinh, hệ miễn dịch, hệ nội tiết, hệ sinh dục của một số loài sinh vật. PCBs rất bền trong tự nhiên và khó bị phân hủy bởi vi sinh vật và hoá chất. Vì vậy từ năm 1979, PCBs đã bị cấm sản xuất trên toàn thế giới [1-3]. Tuy nhiên, hiện nay trên thế giới, cũng như ở Việt Nam vẫn còn tồn lưu một lượng lớn PCBs

trong các loại dầu biến thế phế thải hoặc đang được sử dụng. Việt Nam, trước đây đã nhập khẩu khoảng 30.000 tấn dầu biến thế từ Rumani, Trung Quốc, Liên Xô. Hầu như toàn bộ lượng dầu này chưa được kiểm soát và xử lý sau khi thải bỏ [4]. Đây chính là nguồn gây ô nhiễm chất hữu cơ khó phân hủy rất lớn ở nước ta hiện nay.

Việc nghiên cứu để xử lý PCBs trong dầu biến thế phế thải đã được nhiều tác giả thực hiện [5,6]. Mỗi phương pháp nghiên cứu mà các tác giả đưa ra dựa trên những kỹ thuật khác nhau. Trên cơ sở các nghiên cứu về ứng dụng về các khoáng sét [7] và các nghiên cứu phân hủy PCBs, bài báo này sẽ đề cập đến việc nghiên cứu phân hủy PCBs bằng phương pháp hoá nhiệt xúc tác. Kết quả đã chỉ ra rằng, ở

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-38588597.
E-mail: hungnk@vnu.edu.vn.

600°C khi trộn tỉ lệ 3,0 gam khoáng bentonit giàu montmorinolit (MB) với khoảng từ 1,0 đến 3,0 gam hỗn hợp oxit kim loại kiềm thổ (CAO) thì PCBs sẽ bị phân hủy sâu hơn và sản phẩm khí sinh ra chỉ có chứa 1,2-benzendicacboxylic không độc. PCBs còn lại trên MB sau phản ứng có chứa từ 4 đến 6 nguyên tử Cl. Đồng thời, khi tăng lượng CAO thì mức độ phân hủy PCBs cũng tăng theo, và đạt cao nhất là 98,88%.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu, hoá chất: Hỗn hợp PCBs chuẩn KC 300 : 400 : 500 : 600 tỉ lệ 1 : 1 : 1 : 1 có nồng độ mỗi chất là 2ppm của hãng HP (Mỹ). Dầu biến thể phế thải có nồng độ PCBs là 418ppm. Các dung môi dùng trong nghiên cứu có độ tinh khiết nanograde. Chất hấp phụ Silicagel kích thước hạt 320-630 mesh, axit sunfuric 98%, các muối axetat của Ni và Cu của hãng Merck. Chất hấp phụ 5%C/Si.

Cột sắc ký hấp phụ làm bằng vật thủy tinh dài 300 mm, đường kính trong 6 mm được gắn khóa điều chỉnh tốc độ dòng. Cột được nhồi chất hấp phụ 5%C/Si theo thứ tự từ dưới lên như sau: bông thủy tinh, 0,5g Na₂SO₄, 2g 5%C/Si, 0,5g Na₂SO₄, bông thủy tinh.

Vật liệu dùng làm chất mang xúc tác MB và được tẩm các chất xúc tác Cu, Ni và hỗn hợp Cu-Ni với các lượng khác nhau đã được sử dụng trong các nghiên cứu trước đây [8].

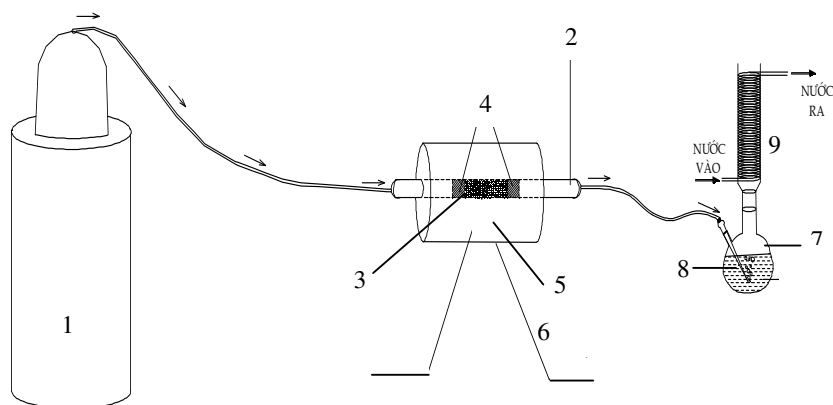
2.2. Thiết bị: Hệ thống máy sắc ký khí 6890 (GC) detector cộng kết điện tử (ECD) và detector khối phổ phân giải thấp 5973 (MS) của hãng Agilent, Mỹ. Cột sắc ký mao quản HP-5 có kích thước 30m x 0,320mm. Thiết bị dùng để xác định các chất đầu và các chất còn lại, cũng như chất sinh ra sau phản ứng. Thiết bị vận hành ở điều kiện tối ưu để các đồng phân tách ra khỏi nhau. Chương trình nhiệt độ cột 60°C, 1 phút,

20°C/phút, 130°C, 5°C/phút, 280°C, 10°C/phút, 300°C. Nhiệt độ detector ECD là 300°C. Nhiệt độ buồng bơm mẫu là 260°C. Kỹ thuật bơm mẫu splitless.

Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu hóa nhiệt xúc tác để phân hủy PCBs được mô tả trong *Hình 1*. Ống phản ứng được sử dụng có độ dài 50cm, đường kính 2,5cm. Trong ống được nhồi bông thủy tinh ở hai đầu, ở giữa được nhồi 3,0 gam vật liệu mang xúc tác và cũng là vật liệu mang chất phản ứng. Nhiệt độ tiến hành phản ứng được lựa chọn trong khoảng từ 400°C đến 700°C.

2.3. Các bước thực nghiệm: Lấy 0,5ml dầu biến thể phế thải pha loãng trong 5ml n-hexan. Tầm đều 10ml dung dịch đã chuẩn bị ở trên lên 3 gam vật liệu mang xúc tác. Để bay hết dung môi hexan. Nhồi vật liệu này vào ống phản ứng. Đặt ống phản ứng trong lò, gia tăng nhiệt độ lên nhiệt độ phản ứng mong muốn trong vòng 10 phút. Cho qua ống phản ứng dòng khí Nitơ tinh khiết 1ml/phút. Khí sinh ra trong quá trình phản ứng được hấp thụ vào 100 ml heptan. Tiếp đó lần lượt nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian phản ứng, lượng chất xúc tác tẩm trên chất mang, và ảnh hưởng của hỗn hợp oxit kim loại kiềm thổ CAO đến hiệu suất xử lý PCBs.

Các chất phân hủy, hình thành và còn lại sau phản ứng phân hủy PCBs có mặt trong vật liệu mang được chiết bằng 3 x 50ml hỗn hợp dung môi axeton : diclometan (tỉ lệ 1:1). Dịch chiết được rửa bằng axit sunfuric 98% và nước cất đến pH = 7. Cô cạn dịch chiết đến 1ml và nạp vào cột sắc ký đã chuẩn bị ở mục 2.1. Cho qua cột 2 x 30ml hỗn hợp dung môi diclometan: toluen (tỉ lệ 9:1) trước khi tách lấy phân đoạn có chứa các hợp chất cơ clo và PCBs. Sử dụng 30ml toluen qua cột, thu lấy phân đoạn này để phân tích các hợp chất cơ clo và PCBs trên GC/ECD và GC/MS. Hiệu suất thu hồi chất đạt 92 %.

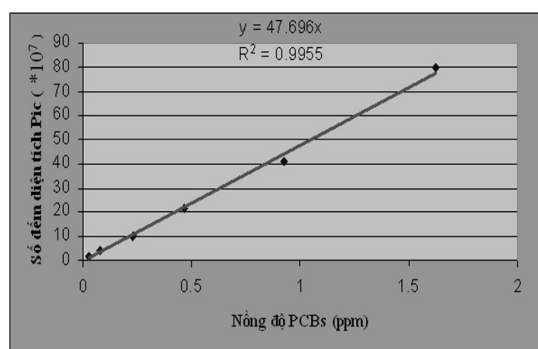


Hình 1. Sơ đồ hệ thống xử lý PCBs trong phòng thí nghiệm.

1. Bình khí Nitơ; 2. Ống phản ứng thạch anh; 3. MB; 4. Bông thủy tinh;
5. Lò gia nhiệt; 6. Giá lò; 7. Bình cầu; 8. Dung môi Toluene; 9. Ống sinh hàn.

3. Kết quả và thảo luận

Hỗn hợp PCBs chuẩn nồng độ 2ppm được dùng để định lượng tổng lượng PCBs trong mẫu dầu, mẫu sau khi xử lý bằng phương pháp hóa nhiệt xúc tác. Trên cơ sở đường ngoại chuẩn Hình 2 đã xác định phương trình định lượng PCBs như sau $y = 47,696x$.

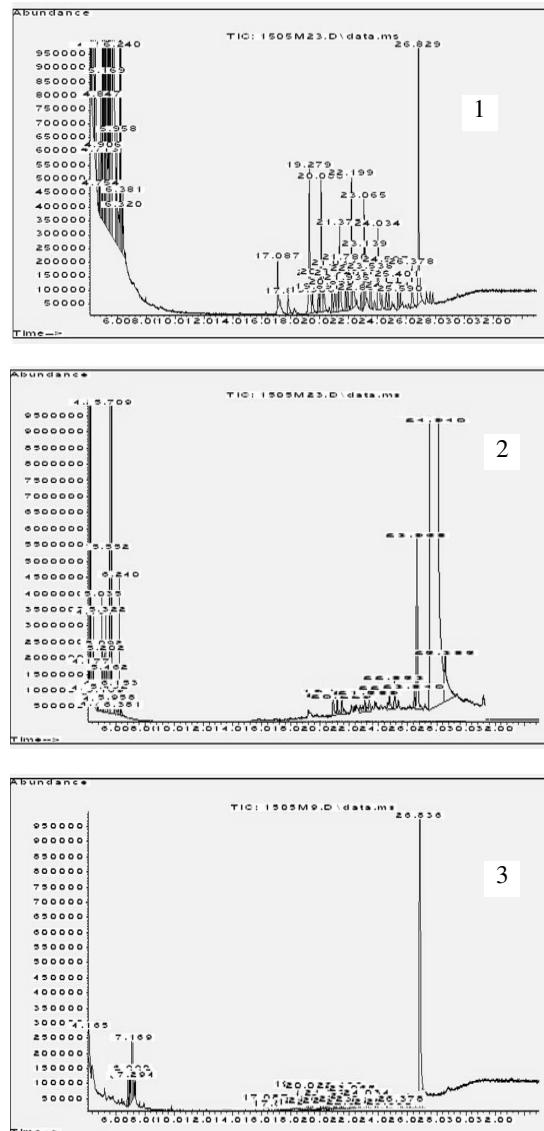


Hình 2. Đường chuẩn định lượng PCBs.

Đánh giá khả năng làm việc của chất mang MB trong việc phân hủy nhiệt PCBs đã được xem xét khi trộn đều 3,0 gam MB với hỗn hợp dung dịch chứa 5ml hexan và 0,5ml dầu biến

thể phế thải có nồng độ PCBs là 418ppm và duy trì nhiệt độ phản ứng phân hủy nhiệt PCBs ở 600°C trong vòng 6 giờ. Kết quả nhận được cho thấy, lượng PCBs bị phân hủy nằm trong khoảng từ 95,92% đến 96,84%. Các chất PCBs còn lại trên vật liệu mang và các chất khí thoát ra từ quá trình phân hủy hóa nhiệt PCBs đã được phân tích và chỉ ra trong Bảng 1 và Hình 2. Điều đáng lưu ý ở đây là, nếu chỉ sử dụng MB làm chất mang trong quá trình phân hủy hóa nhiệt PCBs thì hiệu suất cũng đạt được khá cao, tới 96,84%; tuy nhiên, sản phẩm khí sinh ra còn có chứa cả các hợp chất cực kỳ độc là Dibenzofuran. Để khắc phục những nhược điểm trên, các thí nghiệm tiếp theo sẽ sử dụng các chất phản ứng CAO. Kết quả của việc trộn lẫn chất phản ứng CAO với vật liệu mang MB đã nhận được hiệu suất phản ứng phân hủy PCBs ở 600°C tăng. Khi lặp lại các nghiên cứu nêu trên, và có trộn các lượng CAO khác nhau - lần lượt 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 và 3,0 gam với 3,0 gam MB thì nhận thấy sản phẩm khí và lượng PCBs còn lại sau phản ứng khác với sản phẩm phân hủy hóa nhiệt PCBs khi chỉ sử dụng MB, Bảng 1 và Hình 3. Hiệu suất phản ứng phân hủy PCBs tăng khi tăng lượng CAO, và đạt cao nhất là 98,88%. Với lượng CAO là 0,5; 1,0; 1,5; 2,0

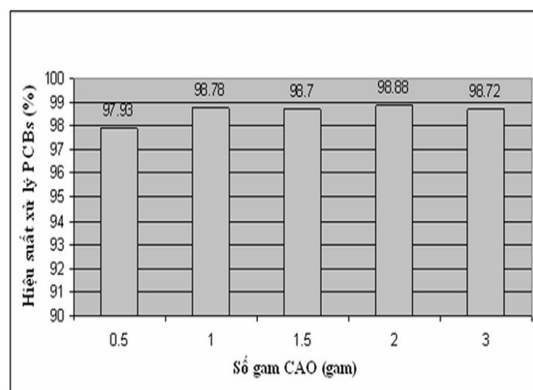
và 3,0g thì hiệu suất phân hủy PCBs tương ứng là 97,93; 98,78; 98,70; 98,88 và 98,72%.



Hình 3. Sắc ký đồ phân tích PCBs trước và sau phản ứng phân hủy nhiệt (ở 600°C).

1. Hỗn hợp PCBs trước phản ứng; 2. PCBs sau phản ứng trên MB;
3. PCBs sau phản ứng trên MB + 2,0g CAO

Và cũng nhận thấy rằng, khi tăng lượng CAO thì sản phẩm khí hình thành thấp và khi lượng CAO sử dụng từ 1,0 gam đến 3,0 gam thì hình thành duy nhất một sản phẩm khí là 1,2-benzendicacboxylic axit và PCBs còn lại sau phản ứng trên chất mang khá giống nhau về thành phần, nhưng ở hàm lượng khác nhau - điều này có thể được đánh giá thông qua hiệu suất phản ứng, Hình 4.



Hình 4. Sự phụ thuộc hiệu suất phân hủy PCBs vào lượng chất phản ứng CAO.

Có thể thấy rằng các sản phẩm khí hình thành trong phản ứng phân hủy nhiệt PCBs ở 600°C chủ yếu là các hợp chất clo benzen có mức độ clo hóa từ 2 đến 4 nguyên tử clo và đặc biệt tạo ra hợp chất Dibenzofuran rất độc. Khi sử dụng lượng chất phản ứng CAO là 0,5 gam thì vẫn thấy xuất hiện các hợp chất clo benzen trong sản phẩm khí; và khi đó bắt đầu xuất hiện hợp chất 1,2-benzendicacboxylic axit. Khi tăng lượng CAO từ 1,0 đến 3,0 gam thì sản phẩm khí chỉ còn xuất hiện hợp chất 1,2-benzendicacboxylic axit không độc.

Bảng 1. Thành phần các chất PCBs còn lại trên vật liệu mang MB và MB +CAO và các chất khí thoát ra từ phản ứng nhiệt phân hủy PCBs ở 600°C

Chất mang	Lượng CAO (gam)	Các chất PCBs còn lại và hình thành sau phản ứng	
		Sản phẩm khí	PCBs còn lại
MB	0	1,3-diclobenzen	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ gồm 2 đồng phân là:
		1,4-diclobenzen	2,3',5,5'-tetraclo-1,1'-biphenyl
		1,2,3 -triclobenzen	2,2',5,6-tetraclo-1,1'-biphenyl
		1,2,3,5-tetraclobenzen	C ₁₂ H ₅ Cl ₅ gồm 6 đồng phân là:
		1,2,4,5-tetraclobenzen	2,3',4,4',5-pentaclo-1,1'-biphenyl
		Dibenzofuran	2,2',3,4,5'- Pentaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,3',6- pentaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,4,5'-pentaclo-1,1'-biphenyl
			2,3,3',4,4'-pentaclo-1,1'-biphenyl
			2,3,3',4,6-pentaclo-1,1'-biphenyl
			C ₁₂ H ₄ Cl ₆ gồm 4 đồng phân là:
			2,2',3,3',6,6'-hexaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,4',4,6'-hexaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,4',5',6-hexaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,4,4',5'-hexaclo-1,1'-biphenyl
			C ₁₂ H ₃ Cl ₇ gồm 4 đồng phân là:
			2,2',3,4,4',5',6-heptaclo-biphenyl
			2,2',3,3',4,6,6'-hexaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,4,4',5,6-hexaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,3',5,5',6-hexaclo-1,1'-biphenyl
MB và CAO	1,0 - 3,0	1,2-benzendicacboxylic axit	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ gồm 2 đồng phân là:
			2,3',5,5'-tetraclo-1,1'-biphenyl
			2,2',5,6-tetraclo-1,1'-biphenyl
			C ₁₂ H ₅ Cl ₅ gồm 6 đồng phân là:
			2,3',4,4',5-pentaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,4,5'- pentaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,3',6- pentaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,4,5'-pentaclo-1,1'-biphenyl
			2,3,3',4,4'-pentaclo-1,1'-biphenyl
			2,3,3',4,6-pentaclo-1,1'-biphenyl
			C ₁₂ H ₄ Cl ₆ gồm 2 đồng phân là:
			2,2',3,4',5',6-hexaclo-1,1'-biphenyl
			2,2',3,4,4',5'-hexaclo-1,1'-biphenyl
	0,5	1,2,4-triclo-benzen	
		1,2,3-triclo-benzen	
		1,3,5-triclo-benzen	
		1,2-benzendicacboxylic axit	

Trong khi đó PCBs còn lại trên chất mang MB sau phản ứng bao gồm các PCBs có mức clo hóa từ 4 đến 7 nguyên tử clo. Khi có chất phản ứng CAO, thì các PCBs nhận được có mức clo hóa từ 4 đến 6 nguyên tử clo. Việc hình thành 1,2-benzendicacboxylic axit trong pha khí và làm giảm số nguyên tử clo trong phân tử PCBs khi có mặt của chất phản ứng cho

thấy CAO đóng vai trò quan trọng trong phản ứng phân hủy nhiệt đối với PCBs. Khi duy trì nhiệt độ phân hủy PCBs ở 600°C, tác dụng của CAO cũng đã phát huy tác dụng, làm tăng hiệu suất phân hủy PCBs từ 96,84% khi chỉ sử dụng chất mang MB lên đến 98,88%. Điều đó mở ra triển vọng nhận được kết quả tốt khi nghiên cứu về hóa nhiệt xúc tác trong phân hủy PCBs.

4. Kết luận

Đã tiến hành nghiên cứu phân hủy PCBs ở nhiệt độ 600°C có sử dụng chất mang là MB và chất phản ứng là CAO. Sản phẩm phản ứng đã được xác định. Có sự khác biệt về sản phẩm phân hủy PCBs khi chỉ sử dụng MB và khi sử dụng hỗn hợp MB và CAO. Khi sử dụng 3,0 gam MB có chứa từ 1,0 đến 3,0 gam CAO thì sản phẩm khí hình thành chỉ có chứa 1,2-benzendicarboxylic axit không độc; PCBs còn lại trên MB chỉ còn 4 đến 6 nguyên tử clo trong phân tử. Hiệu suất phân hủy PCBs tăng khi sử dụng thêm chất phản ứng CAO, và đạt cao nhất là 98,88%.

Tài liệu tham khảo

- [1] Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy, 2001.
- [2] R. Finlayson, *PCB production ends but problems remain*, Business Insurance, 18, 1984.
- [3] K.S. Ryoo, Disposal of polychlorinated biphenyls (PCBs) by a combined chemical with thermal treatment, *J. Korean Chem. Soc.* 43 (1999) 286.
- [4] Nguyễn Kiều Hưng, *Nghiên cứu công nghệ xử lý Polyclobiphenyls (PCBs) trong dầu thải biến thể*, Luận văn Thạc sỹ Khoa học, Khoa Môi trường, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, Hà Nội, 2005.
- [5] U. Charles, Jr. Pittman, Jinbao He, Dechlorination of PCBs, CAHs, herbicides and pesticides neat and in oils at 25°C using Na/NH₃, *Journal of hazardous Materials*, Elsevier 92 (2002) 51.
- [6] Jonghyuk Seok, Jongwon Seok, Kyung-Yub Hwang, Thermal-chemical Destruction of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in waste insulating oil, *Journal of hazardous Materials*, Elsevier, B124 (2005) 133.
- [7] K. Tanabe, M. makoto, O. Yoshio, H. Hideshi, *New Solid acids and bases their catalytic properties*, Kodansha, Tohyo, 1989.
- [8] Đỗ Quang Huy, Nguyễn Kiều Hưng, Nguyễn Thị Hương Giang, Đỗ Thị Việt Hương, Nghiên cứu xử lý polyclobiphenyl trong dầu biến thể phế thải, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* 45, 1B (2007).

Research on destruction of Polychlorinated biphenyls by thermal-chemical method with catalyst Part 1. The effects of carrier MB and reactant CAO on thermal destruction of Polychlorinated biphenyls

Nguyen Kieu Hung, Do Quang Huy, Tran Van Son,
Do Son Hai, Do Thi Viet Huong

College of Science, VNU, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

The research was conducted on destruction of PCBs at 600°C using MB as carrier and CAO as reactant. End major products of the experiments were identified. There are differences in results between use of MB and use mixture of MB and CAO. When using mixture of MB (3.0 grammes) and CAO (1.0-3.0 grammes), gaseous products only contain 1,2-benzenedicarboxylic acid - non-toxic substance. The remain of PCBs on MB have 4 to 6 Cl atomics. If we use more CAO reactant, destruction productivity of this reaction will increase and maximum is about 98,88%.