

## NGHIÊN CỨU ĐẶC TÍNH PHÁT THẢI PeCB VÀ HCB TỒN DƯ TRONG TRO THẢI TỪ QUÁ TRÌNH ĐỐT CÔNG NGHIỆP

Đến tòa soạn 4-12-2019

**Nguyễn Thị Huệ**

*Viện Công nghệ môi trường, Viện HLKH&CNVN, số 18-Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội  
Trường Đại học Khoa học & Công nghệ Hà Nội, số 18-Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

**Nguyễn Thị Phương Mai**

*Viện Công nghệ môi trường, Viện HLKH&CNVN, số 18-Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

### SUMMARY

#### STUDY ON CHARACTERIZATION OF PeCB AND HCB IN RESIDUAL ASH FROM THERMAL INDUSTRIAL PROCESSES

*The emission profiles and levels of PeCB, HCB and their correlation in bottom ash and fly ash from different thermal industrial facilities have been investigated in fly ash and bottom ash from thermal industrial processes in Northern Vietnam. The results showed that concentration of PeCB and HCB in fly ash was higher than that in bottom ash. The level of PeCB, HCB and emission of PeCB, HCB in both bottom ash and fly ash from municipal waste incinerator were higher than that from other incinerator and emission factor of PeCB in both bottom ash and fly ash was lower than that of HCB. The EFs values of PeCB and HCB in fly ash were 60 – 2500  $\mu\text{g}/\text{t}$  and 10 – 600  $\mu\text{g}/\text{t}$ , respectively, whereas, the EFs values of PeCB and HCB in bottom ash were 32 – 1950  $\mu\text{g}/\text{t}$  and 10 – 14400  $\mu\text{g}/\text{t}$ , respectively. The strongest correlation of EFs between PeCB and HCB in bottom ash ( $r^2=0.82$ ) and fly ash ( $r^2=0.91$ ) was found using line regression suggesting emission of PeCB and HCB has similar formation mechanism fly ash and bottom ash from various thermal processes. These results can contribute the database on PeCB and HCB emissions in Vietnam, and could be used in the update data in the Toolkit for source categories and/or classes.*

**Keywords:** PeCB, HCB, emission, incineration, ash, fly

### 1. GIỚI THIỆU

Hexachlorobenzene (HCB) và pentachlorobenzene (PeCB) là các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững phát sinh không chủ định (U-POPs unintentional POPs) theo phụ lục C của công ước Stockholm. Các chất này có độc tính cao, bền vững, có khả năng tích lũy sinh học và vận chuyển tầm xa trong môi trường (long range environment transport) [1,2]. Giảm thiểu mức độ phát thải của các chất U-POPs vào môi trường là một trong những mục tiêu quan trọng bảo vệ môi trường, phát triển bền vững được đặt ra trong Công ước Stockholm.

Hiện nay, trên thế giới có nhiều nghiên cứu, đánh giá lượng sự phát thải PeCB và HCB trong tro thải, khí thải vào môi trường từ các loại lò đốt khác nhau như: lò đốt chất thải [3,4], lò luyện kim [5–9], sản xuất gạch [10], nhà máy nhiệt điện than [11,12]. Các nghiên cứu này cho thấy hệ số phát thải của chúng là khác nhau nguyên nhân có thể là do cấu tạo lò đốt (điều kiện vận hành lò, công nghệ xử lý, nhiên liệu đốt, nguyên liệu đốt và phương pháp lấy mẫu). Kết quả nghiên cứu của Bailey và cs cho thấy lượng phát thải toàn cầu của HCB giữa thập kỷ 1990 xấp xỉ 23000kg/năm (12000 –

92000 kg/năm) [13], và lượng phát thải của PeCB là 85000 kg/năm[14]. Các nghiên cứu này cho thấy phát thải PeCB và HCB cao hơn so với polychlorinated dibenzo-p-dioxins và dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like polychlorinated biphenyl (dl-PCB) trong khí thải và tro đáy và HCB là thành phần chính trong tro đáy. Ngoài ra, hiện nay, các số liệu về hệ số phát thải của PeCB và HCB trong tro đáy và tro bay từ các loại lò đốt khác nhau còn hạn chế (UNEP, 2013). Do đó, phương pháp thống kê xác định tương quan giữa PeCB và HCB được sử dụng để ước lượng hệ số phát thải của các chất này được sử dụng trong điều kiện thiếu dữ liệu về phát thải của chúng trong tro thải từ lò đốt công nghiệp ở các nước đang phát triển như Việt Nam sẽ tiết kiệm được chi phí trong kiểm kê và đánh giá sự phát thải không chủ định.

Ở Việt Nam đã có một số nghiên cứu đánh giá mức độ phát thải của PeCB, HCB, PCFF/F, PCDD/Fs và dl-PCB trong khí thải hoặc tro thải của một số lò đốt công nghiệp [17–19], tuy nhiên, đánh giá mối tương quan giữa PeCB và HCB trong tro thải từ lò đốt công nghiệp chưa được nghiên cứu. Do đó, xác định mối tương quan giữa PeCB và HCB trong tro thải từ các loại lò đốt khác nhau là cần thiết để cung cấp cơ sở dữ liệu để xác định và định lượng phát thải PeCB, HCB ở quốc gia và khu vực. Vì vậy, nghiên cứu đặc tính phát thải PeCB, HCB và mối tương quan của chúng trong tro thải từ các loại lò đốt khác nhau là cần thiết để làm cơ sở giúp các nhà quản lý đưa ra các chính sách giảm thiểu, loại bỏ sự phát thải của các hợp chất này vào môi trường từ các lò đốt công nghiệp khác nhau.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Thu thập mẫu

Trong nghiên cứu này, mẫu tro thải (tro đáy và tro bay) được thu thập tại 04 lò đốt rác thải sinh hoạt (Hà Nội, Bắc Ninh, Quảng Ninh và Hải Dương) và 01 lò luyện kẽm (Hải Phòng) và 01 lò đốt rác thải y tế, 01 lò luyện thép và 01 nhà máy sản xuất gạch. Tro bay được thu thập từ túi lọc bụi của lò đốt, tro đáy được thu thập từ đáy của lò đốt. Khối lượng mẫu tro khoảng 100 – 200 g. Thông tin chi tiết các loại lò đốt công nghiệp được chỉ ra ở bảng 1.

### 2.2. Phân tích mẫu

Hàm lượng PeCB và HCB trong mẫu tro thải được xác định trên thiết bị sắc ký khí ghép nối detector cộng kết điện tử GC-ECD 2010 (Shimadzu, Nhật Bản), cột SPB-608™ (chiều dài x đường kính x chiều dày pha tĩnh: 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), được miêu tả trong nghiên cứu trước của tác giả [20]. Cụ thể, 10 g mẫu tro thải được chiết Soxhlet với 450 mL hỗn hợp dung môi n-hexane: acetone (1:1) trong 16 giờ. Dung dịch sau khi chiết được cô về 1 mL, sau đó làm sạch bằng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bột đồng và silicagel chứa 10% than hoạt tính. Giới hạn phát hiện của phương pháp đối với PeCB và HCB là 0,05 ng/g.

### 2.3. Hệ số phát thải

Hệ số phát thải (EFs) của PeCB và HCB được hình thành từ quá trình đốt cháy của các hoạt động công nghiệp được tính theo công thức sau:

$$EFs (\mu\text{g}/\text{tấn}) = \text{nồng độ PeCB/HCB (ng/g)} \times \text{khối lượng chất thải (kg/tấn)} \times 10^3$$

Bảng 1. Thông tin cơ bản một số lò đốt công nghiệp ở phía Bắc, Việt Nam

TT	Loại lò đốt	Tỉnh	Kí hiệu mẫu	Loại lò	Công suất (tấn/h)	Công suất trung bình năm (h/năm)	Khối lượng chất thải (kg)	
							Tro đáy	Tro bay
1	Rác thải sinh hoạt	Quảng Ninh	MWI-1	Tầng sôi	0,3	4950	0,05	0,12
		Bắc Ninh	MWI-2	Tầng sôi	0,7	4950	-	0,08

TT	Loại lò đốt	Tỉnh	Kí hiệu mẫu	Loại lò	Công suất (tấn/h)	Công suất trung bình năm (h/năm)	Khối lượng chất thải (kg)	
							Tro đáy	Tro bay
2	Luyện kẽm	Hải Dương	MWI-3	Tầng sôi	1,0	4950	0,05	0,12
		Hà Nội	MWI-4	Tầng sôi	2,0	4950	0,05	0,12
		Hải Phòng	ZP	Sản xuất kẽm	2,3	8040	-	0,15
3	Xi măng	Thái Nguyên	CP	Lò ướt đồng xử lý chất thải	60	7920	0,1	0,2
4	Luyện thép	Thái Nguyên	SP	Lò quay	2,0	7000	0,02	0,005

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

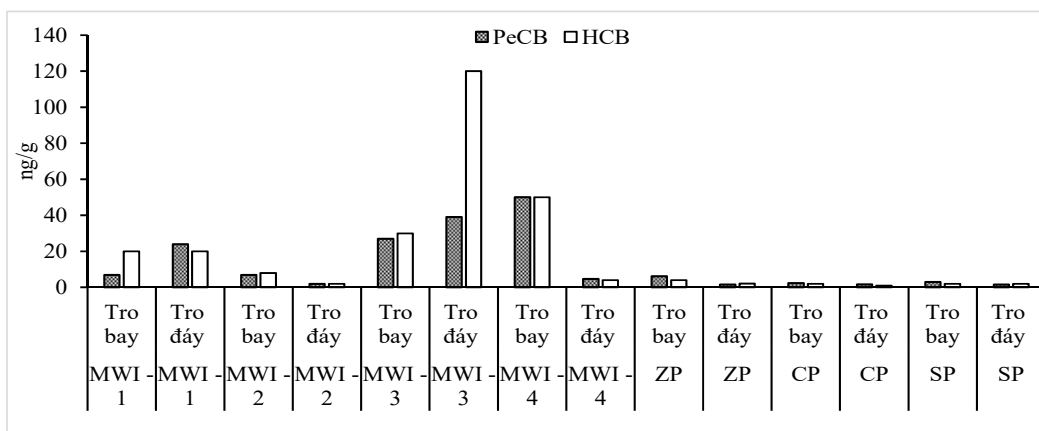
#### 3.1. Hàm lượng PeCB và HCB trong tro thải một số lò đốt ở khu vực phía bắc Việt Nam

Kết quả phân tích hàm lượng PeCB và HCB trong mẫu tro đáy và tro bay từ các loại lò đốt khác nhau được chỉ ra ở hình 1. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng PeCB và HCB trong mẫu tro thải của các lò đốt rác sinh hoạt cao hơn so với nồng độ của chúng trong mẫu tro thải từ lò luyện kim, xi măng và luyện thép. Kết quả cũng cho thấy, nhìn chung trong tất cả loại lò đốt công nghiệp hàm lượng PeCB và HCB trong tro bay cao hơn so với hàm lượng của chúng trong tro đáy. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng PeCB và HCB khác nhau giữa các loại lò đốt, tro đáy và tro bay, điều này có thể là do sự khác nhau giữa các loại lò

đốt, nguyên liệu đầu vào, công nghệ xử lý... Hàm lượng PeCB trong mẫu tro bay và tro đáy trong nghiên cứu này thấp hơn so với mẫu tro bay từ nhà máy tái chế kim loại, luyện kim loại màu ở Trung Quốc (3,21 – 1035 ng/g) [8,9]. Ngược lại hàm lượng PeCB và HCB trong mẫu tro thải từ lò đốt rác sinh hoạt thấp hơn so với nghiên cứu của Takaoka ở Nhật Bản (PeCB:110 – 480 ng/g, HCB: 45 – 320 ng/g) [21].

#### 3.2. Hệ số phát thải của PeCB và HCB tại một số lò đốt ở khu vực phía bắc Việt Nam

Bảng 2 cho thấy, hệ số phát thải PeCB và HCB trong tro bay lần lượt là 60 – 2500  $\mu\text{g}/\text{tấn}$  và 10 – 6000  $\mu\text{g}/\text{tấn}$ . Hệ số phát thải của PeCB và HCB trong tro đáy lần lượt là 32 -1950  $\mu\text{g}/\text{tấn}$  và 10 – 14400  $\mu\text{g}/\text{tấn}$ .



Hình 1. Hàm lượng PeCB và HCB trong mẫu tro thải từ các loại lò đốt công nghiệp

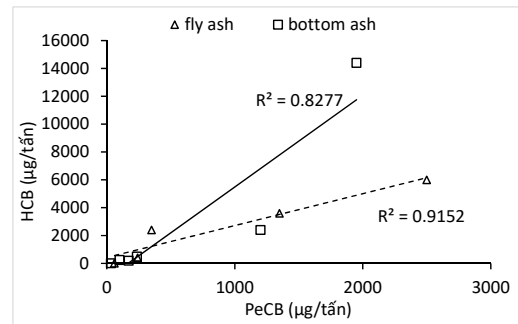
Nhìn chung, hệ số phát thải HCB > PeCB trong tro bay và tro đáy đối với tất cả các loại lò đốt công nghiệp. Trong tất cả các loại lò đốt, hệ số phát thải của PeCB và HCB trong tro bay và tro đáy của lò đốt rác thải sinh hoạt lớn hơn so với hệ số phát thải của PeCB và HCB từ lò luyện kẽm, xi măng và luyện thép. Hệ số phát thải PeCB và HCB trong tro bay cao hơn trong tro đáy, và hệ số phát thải từ lò đốt rác sinh hoạt cao hơn so với các loại lò đốt khác, điều này cho thấy nguy cơ ô nhiễm PeCB và HCB trong tro thải từ lò đốt công nghiệp trong môi trường là có thể xảy ra. So sánh với nghiên cứu trên thế giới, hệ số phát thải PeCB (350 -2500  $\mu\text{g}/\text{tấn}$ ) và HCB (640 - 6000  $\mu\text{g}/\text{tấn}$ ) trong tro bay từ lò đốt rác sinh hoạt cao hơn so với lò đốt rác sinh hoạt ở Trung Quốc (PeCB: 286 – 435  $\mu\text{g}/\text{tấn}$ ; HCB: 1350 – 1790  $\mu\text{g}/\text{tấn}$ ), [22]. Mặc dù, hệ số phát thải của PeCB và HCB trong các loại lò đốt ở Việt Nam còn hạn chế, tuy nhiên số liệu của nghiên cứu này được sử dụng trong bộ công cụ UNEP Toolkit để xác định và định lượng phát thải PeCB, HCB cho các loại nguồn thải khác nhau của Việt Nam và khu vực.

### 3.3. Mối tương quan giữa sự phát thải PeCB và HCB trong tro thải

Mối tương quan giữa sự phát thải PeCB và HCB trong tro thải từ các loại lò đốt khác nhau được chỉ ra ở hình 2. Kết quả cho thấy có mối tương quan chặt chẽ giữa sự phát thải của PeCB và HCB trong tro bay ( $r^2 = 0,91$ ) và tro đáy ( $r^2 = 0,82$ ), điều này cho thấy cơ chế hình thành PeCB và HCB trong tro bay và tro đáy từ các loại lò đốt công nghiệp là giống nhau. Tuy nhiên, do số liệu hạn chế của nghiên cứu này nên nhóm tác giả không thể xây dựng được mối tương quan giữa PeCB và HCB đối với từng loại lò đốt công nghiệp khác nhau. Mặc dù vậy, đây là kết quả ban đầu xác định mối tương quan giữa PeCB và HCB trong mẫu tro thải từ các loại lò đốt khác nhau. Kết quả này là cơ sở giúp các nhà quản lý đưa ra các chính sách, biện pháp quản lý sự phát thải các hợp chất không chủ định vào môi trường đối với mỗi loại lò đốt công nghiệp khác nhau.

Bảng 2. Hệ số phát thải của PeCB, HCB trong tro đáy và tro bay từ các loại lò đốt khác nhau ở miền bắc Việt Nam

	Kí hiệu lò đốt	Hệ số phát thải ( $\mu\text{g}/\text{tấn}$ )	
		PeCB	HCB
Tro bay	MWI-1	350	2400
	MWI-2	-	640
	MWI-3	1350	3600
	MWI-4	2500	6000
	ZP	-	600
	CP	240	400
	SP	60	10
Tro đáy	MWI-1	1200	2400
	MWI-2	100	240
	MWI-3	1950	14400
	MWI-4	235	480
	ZP	-	315
	CP	170	200
	SP	32	10



Hình 2. Mối tương quan giữa PeCB và HCB trong mẫu tro thải từ các loại lò đốt công nghiệp

## 4. KẾT LUẬN

Hàm lượng PeCB, HCB và mối tương quan giữa sự phát thải của chúng trong tro đáy, tro bay từ một số lò đốt công nghiệp được nghiên cứu. Kết quả chỉ ra rằng, hàm lượng, hệ số phát thải PeCB và HCB trong mẫu tro thải từ lò đốt rác sinh hoạt cao hơn so với lò luyện kim, xi măng và luyện thép. Trong các loại lò đốt công

ngiệp, hàm lượng PeCB và HCB trong tro bay cao hơn so với tro đáy, trong khi đó hệ số phát thải HCB lớn hơn PeCB trong tro thải từ các loại lò đốt công nghiệp. Kết quả xác định tương quan PeCB và HCB cho thấy có mối tương quan chặt chẽ giữa sự phát thải của PeCB và HCB trong tro bay ( $r^2 = 0,91$ ) và tro đáy ( $r^2 = 0,82$ ), điều này cho thấy cơ chế hình thành PeCB và HCB trong tro bay và tro đáy từ các loại lò đốt công nghiệp là giống nhau. Kết quả này là cơ sở giúp các nhà quản lý đưa ra các chính sách, biện pháp quản lý phát thải các hợp chất không chủ định vào môi trường đối với mỗi loại lò đốt công nghiệp khác nhau, góp phần xác định và định lượng sự phát thải PeCB và HCB bằng bộ công cụ UNEPToolkit.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S.N. Meijer, W.A. Ockenden, Global Distribution and Budget of PCBs and HCB in Background Surface Soils: Implications for Sources and Environmental Processes, (2003) 667–672. doi:10.1021/es025809l.

[2] L. Shen, F. Wania, Y. D. Lei, C. Teixeira, D. C. G. Muir, T. F. Bidleman, Atmospheric Distribution and Long-Range Transport Behavior of Organochlorine Pesticides in North America, *Environ. Sci. & Technol.* 39 (2004) 409–420. doi:10.1021/es049489c.

[3] T. Zhang, H. Fiedler, G. Yu, G.S. Ochoa, W.F. Carroll, B.K. Gullett, S. Marklund, A. Touati, Emissions of unintentional persistent organic pollutants from open burning of municipal solid waste from developing countries, *Chemosphere*. 84 (2011) 994–1001. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.04.070.

[4] X. Li, Y. Ren, S. Ji, X. Hou, T. Chen, S. Lu, J. Yan, Emission characteristics of hazardous components in municipal solid waste incinerator residual ash, *J. Zhejiang Univ. A*. 16 (2015) 316–325. doi:10.1631/jzus.A1400142.

[5] Z. Nie, M. Zheng, W. Liu, B. Zhang, G. Liu, G. Su, P. Lv, K. Xiao, Estimation and characterization of PCDD/Fs, dl-PCBs, PCNs, HxCBz and PeCBz emissions from magnesium metallurgy facilities in China, *Chemosphere*.

85 (2011) 1707–1712. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.09.016.

[6] P. Antunes, P. Viana, T. Vinhas, J. Rivera, E.M.S.M. Gaspar, *Chemosphere* Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans ( PCDD / Fs ), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene ( HCB ) from secondary metallurgy industries in Portugal, *Chemosphere*. 88 (2012) 1332–1339. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.05.032.

[7] S. Li, Z. Minghui, W. Liu, G. Liu, K. Xiao, C. Li, Estimation and characterization of unintentionally produced persistent organic pollutant emission from converter steelmaking processes, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21 (2014). doi:10.1007/s11356-014-2652-y.

[8] Z. Nie, M. Zheng, G. Liu, W. Liu, P. Lv, B. Zhang, G. Su, L. Gao, K. Xiao, A preliminary investigation of unintentional POP emissions from thermal wire reclamation at industrial scrap metal recycling parks in China, *J. Hazard. Mater.* 215–216 (2012) 259–265. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2012.02.062.

[9] Z. Nie, G. Liu, W. Liu, B. Zhang, M. Zheng, Characterization and quantification of unintentional POP emissions from primary and secondary copper metallurgical processes in China, *Atmos. Environ.* 57 (2012) 109–115. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.04.048.

[10] Y.Q. Li, M.X. Zhan, T. Chen, J. Zhang, X.D. Li, J.H. Yan, A. Buekens, Formation, reduction and emission behaviors of CBzs and PCDD/Fs from cement plants, *Aerosol Air Qual. Res.* 16 (2016) 1942–1953. doi:10.4209/aaqr.2016.01.0045.

[11] G. Liu, M. Zheng, W. Liu, C. Wang, B. Zhang, L. Gao, G. Su, K.E. Xiao, P. Lv, Atmospheric emission of PCDD/Fs, PCBs, hexachlorobenzene, and pentachlorobenzene from the coking industry, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 9196–9201. doi:10.1021/es902429m.

[12] G. Liu, W. Liu, Z. Cai, M. Zheng, Concentrations, profiles, and emission factors of unintentionally produced persistent organic pollutants in fly ash from coking processes, *J.*

- Hazard. Mater. 261 (2013) 421–426. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2013.07.063.
- [13] R.E. Bailey, Global hexachlorobenzene emissions, *Chemosphere*. 43 (2001) 167–182. doi:10.1016/S0045-6535(00)00186-7.
- [14] ICCA/WCC, International Council of Chemical Associations/World Chlorine Council, ICCA-wcc Submission for PeCB & All Risk Profiles for the POPs Review Committee of the Stockholm Convention Including Annexes. IUPAC-NIST solubility database. Available at: <http://srdat>, (2007).
- [15] W. Gong, H. Fiedler, X. Liu, B. Wang, G. Yu, Emission factors of unintentional HCB and PeCBz and their correlation with PCDD/PCDF, *Environ. Pollut.* 230 (2017) 516–522. doi:10.1016/J.ENVPOL.2017.05.082.
- [16] UNEP, Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs, 2013. doi:<http://toolkit.pops.int/Publish/Downloads/UNEP-POPS-TOOLKIT-2012-En.pdf>.
- [17] M.T.N. Pham, H.Q. Anh, X.T. Nghiem, B.M. Tu, T.N. Dao, M.H. Nguyen, Characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in flue gas from thermal industrial processes in Vietnam: A comprehensive investigation on emission profiles and levels, *Chemosphere*. 225 (2019) 238–246. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.03.024.
- [18] N.T. Hue, T. Nguyen Thi Thu, L. Pham Hai, H. Nguyen Thanh, H. Chu Viet, H. Chu Thi, T. Nghiem Xuan, N.H. Tung, Emission of Unintentionally Produced Persistent Organic Pollutants from Some Industrial Processes in Northern Vietnam, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 102 (2019) 287–296. doi:10.1007/s00128-018-2519-x.
- [19] N.T. Hue, T.T.T. Nguyen, N.H. Tung, A.Q. Hoang, L.H. Pham, T.B. Minh, Levels, profiles, and emission characteristics of chlorobenzenes in ash samples from some industrial thermal facilities in northern Vietnam, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 188–198. doi:10.1007/s11356-018-3591-9.
- [20] N.T. Hue, N.T.T. Thuy, N.H. Tung, Polychlorobenzenes and polychlorinated biphenyls in ash and soil from several industrial areas in North Vietnam: residue concentrations, profiles and risk assessment, *Environ. Geochem. Health.* 38 (2016) 399–411. doi:10.1007/s10653-015-9726-8.
- [21] M. Takaoka, P. Liao, N. Takeda, T. Fujiwara, K. Oshita, The behavior of PCDD/Fs, PCBs, chlorobenzenes and chlorophenols in wet scrubbing system of municipal solid waste incinerator, *Chemosphere*. 53 (2003) 153–161. doi:10.1016/S0045-6535(03)00437-5.
- [22] Y. Li, Y. Yang, G. Yu, J. Huang, B. Wang, S. Deng, Y. Wang, Emission of unintentionally produced persistent organic pollutants (UPOPs) from municipal waste incinerators in China, *Chemosphere*. 158 (2016) 17–23. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.05.037.