

**NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM PHẢN ỨNG PHÂN HỦY TNT BẰNG
TÁC NHÂN FENTON TRONG ĐIỀU KIỆN KHÔNG VÀ
CÓ KẾT HỢP BỨC XẠ UV**

Đến tòa soạn 13 – 8 – 2014

Đào Duy Hưng, Đỗ Ngọc Khuê

Viện Công nghệ mới, Viện KH&CN quân sự

Đinh Ngọc Tấn, Hoàng Kim Huế

Viện Hoá học - Môi trường quân sự, BTL Hoá học

SUMMARY

**RESEARCH FEATURE DECOMPOSITION REACTION WITH TNT
FENTON'S WORKING CONDITIONS IN COMBINATION WITH AND
WITHOUT UV RADIATION**

This paper introduces the research results on the oxidative decomposition reaction characteristics of 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) infection in water by Fenton agent at the conditional with or without UV radiation. Survey results show that by Fenton process with UV radiation can decompose TNT with higher performance and speed compared with the absence of the radiation. Test results showed that the decomposition reaction of TNT by Fenton agents and UV-Fenton reaction follow the most unreal react rules.

Key words: TNT, Fenton, UV-Fenton, reaction kinetics

1. MỞ ĐẦU

TNT là một trong các hợp chất hữu cơ có tính nổ thường gây nhiễm trong nước thải của cơ sở sản xuất vật liệu nổ. Đây là hợp chất có độc tính với môi trường và khó phân hủy. Để xử lý các hợp chất có tính nổ trong đó có TNT nhiễm trong nước thải đã có các nghiên cứu, thử nghiệm một số phương pháp khác nhau như hấp phụ, điện phân, vi sinh hay sử dụng thực vật bậc cao [1,3].

Hiện nay để xử lý nước thải bị nhiễm các hợp chất hữu cơ khó phân hủy thường áp

dụng giải pháp sử dụng các quá trình oxy hóa nâng cao AOP (Advanced oxidation processes) trong đó có quá trình Fenton và đặc biệt là quá trình quang Fenton. Tuy nhiên các kết quả nghiên cứu về khả năng áp dụng các quá trình Fenton, quang Fenton cho mục đích phân hủy TNT nhiễm trong nước thải của các cơ sở sản xuất quốc phòng còn ít được quan tâm nghiên cứu.

Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu đặc điểm phản ứng phân hủy TNT bằng tác nhân Fenton trong điều kiện

không và có sử dụng bức xạ UV nhằm tìm kiếm khả năng ứng dụng các tác nhân AOPs này cho mục đích xử lý nguồn nước bị nhiễm các loại thuốc nổ nhóm nitro toluen.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất dùng cho nghiên cứu

2.1.1 Thiết bị

Các thiết bị phân tích chính được sử dụng trong nghiên cứu là:

- Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao HP 1100 sử dụng detector chuỗi (DAD).
- Máy đo pH: OAKLON, serie 510 (Mỹ) có độ chính xác $\pm 0,01$.
- Cân phân tích độ chính xác $\pm 0,1\text{mg}$ CHYO (Nhật Bản).

2.1.2 Hoá chất

Dung dịch TNT với nồng độ gốc là $0,53\text{mM}$ pha trong nước cất 2 lần.

Các dung môi có độ sạch dùng cho phân tích HPLC: axetonitryl, etanol (Merk).

H_2O_2 có độ sạch phân tích, nồng độ 30% (Merk).

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, loại có độ sạch phân tích.

HNO_3 , NaOH , Na_3PO_4 có độ sạch phân tích (Merk).

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chuẩn bị dung dịch

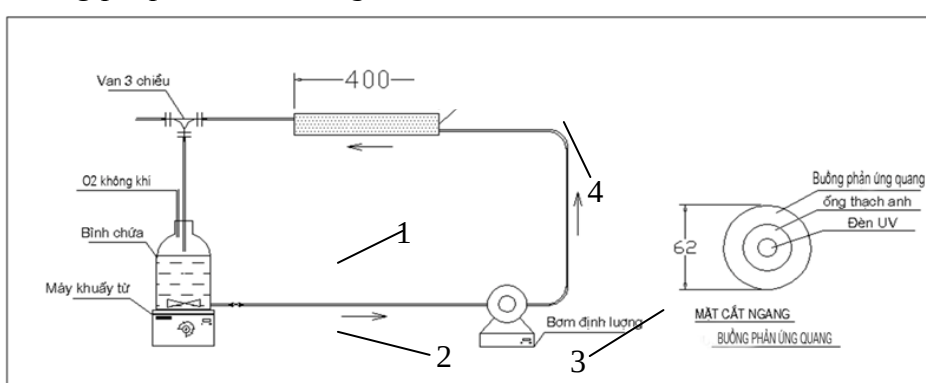
nghiên cứu

Dung dịch TNT có hàm lượng $0,35\text{mM}$; $0,18\text{mM}$ được chuẩn bị bằng cách pha loãng 1,5 đến 3 lần dung dịch TNT gốc bằng nước cất. Dung dịch Fenton được chuẩn bị bằng cách pha loãng các dung dịch gốc đã chuẩn bị sẵn.

Các thí nghiệm nghiên cứu khả năng phân hủy TNT ở các điểm nồng độ H_2O_2 khác nhau bằng tác nhân Fenton, UV-Fenton được tiến hành ở điều kiện phòng thí nghiệm (25°C), với nồng độ TNT ban đầu $C_0 = 0,53\text{mM}$; nồng độ $\text{Fe}^{2+} = 0,4\text{mM}$; $\text{pH} = 3$; thời gian khảo sát từ 0 đến 40 phút, nồng độ H_2O_2 thay đổi lần lượt là 10mM ; 40mM và 160mM tương ứng với tỉ lệ $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{TNT}]$ là 18,9; 75,5 và 301,9.

2.2.2 Phương pháp thực hiện phản ứng phân hủy TNT bằng tác nhân Fenton và UV-Fenton

Phản ứng phân hủy TNT bằng tác nhân Fenton và UV-Fenton được thực hiện trong hệ thiết bị có cấu tạo tương tự thiết bị thực hiện phản ứng quang hóa đã được nêu trong tài liệu [2, 3] (hình 1).



Hình 1. Mô hình hệ thống thiết bị để thực hiện phản ứng oxi hóa TNT trong điều kiện không có và có bức xạ UV.

Hệ thiết bị này gồm bình thủy tinh (1) có dung tích 1 lít dùng để thực hiện phản ứng, có thể kiểm soát được nhiệt độ và theo dõi pH thay đổi trong quá trình phản ứng. Bình chứa dung dịch phản ứng (1) được để hở để bão hòa oxi không khí. Dung dịch phản ứng được khuấy liên tục trong quá trình thí nghiệm bằng máy khuấy từ 300 vòng/phút (2) và tuần hoàn nhờ máy bơm định lượng (3) tốc độ 750ml/phút. Bơm định lượng (3) được kết nối giữa bình chứa dung dịch và buồng phản ứng quang (4) để tuần hoàn dung dịch. Buồng phản ứng quang (4) gồm 1 đèn UV công suất 15W bước sóng 254 nm nằm giữa cột phản ứng phân cách bằng ống thạch anh bao quanh đèn, chiều dày lớp chất lỏng là 10cm.

Trong trường hợp cần đo tốc độ và độ chuyển hóa các quá trình AOPs không sử dụng bức xạ UV thì trước khi thực hiện phản ứng AOPs cần tắt đèn UV, sau đó mới cho các dung dịch nghiên cứu vào bình (1) để thực hiện phản ứng. Trình tự cho các dung dịch như sau: cho dung dịch chứa TNT, cho tiếp dung dịch Fenton và bật máy khuấy từ sau đó bật máy bơm định lượng để tuần hoàn hỗn hợp dung dịch.

Sau từng khoảng thời gian nhất định sẽ lấy mẫu từ bình phản ứng (1) đưa đi phân tích xác định hàm lượng TNT bằng phương pháp HPLC. Trong trường hợp cần tiến hành phản ứng có sử dụng bức xạ UV thì trình tự cho dung dịch vẫn như trên tuy nhiên quá trình này thực hiện trong điều kiện đèn UV (4) đã được bật.

2.2.3. Phương pháp phân tích, đánh giá hiệu quả phân hủy TNT bằng tác nhân Fenton, UV-Fenton

Để phân tích định tính, định lượng TNT trong dung dịch thử nghiệm và đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố đã sử dụng thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) Agilent 1100 (Mỹ) với detector chuỗi (DAD). Điều kiện đo: cột sắc ký Hypersil C18 (200x4mm), tỷ lệ pha động axetonitril/nước = 70/30 (theo thể tích); tốc độ dòng: 1ml/phút; áp suất: 110bar; tín hiệu đo của TNT ở bước sóng: 227nm. Hàm lượng TNT được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn [4].

2.2.4. Phương pháp nghiên cứu động học và xác định bậc phản ứng oxi hóa của TNT bằng tác nhân Fenton và UV-Fenton

Phương pháp nghiên cứu động học và xác định bậc phản ứng oxi hóa của TNT bằng tác nhân Fenton và UV-Fenton dựa vào kết quả đo sự biến đổi nồng độ TNT theo thời gian phản ứng.

Cơ sở của phương pháp này là phương trình động học giả bậc nhất:

$$\ln\{C_{TNT}/C_{TNT(0)}\} = -k'_{TNT} \cdot t \quad (1)$$

Ở đây: C_{TNT} và $C_{TNT(0)}$ là nồng độ TNT tại thời điểm t và $t=0$ trong quá trình phản ứng với tác nhân Fenton, UV-Fenton, k'_{TNT} là hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất, t - thời gian phản ứng. Dựa trên kết quả đo sự biến đổi chỉ số C_{TNT} và $C_{TNT(0)}$ và xây dựng đồ thị phụ thuộc $-\ln\{C_{TNT}/C_{TNT(0)}\}$; t sẽ tính được hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất (k'_{TNT}). Phương pháp này đã được một số tác giả áp dụng để nghiên cứu động

học phản ứng oxi hóa Fenton, UV-Fenton đối với một số hợp chất hữu cơ độc hại [2,3,6].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu suất và tốc độ phân hủy TNT bằng tác nhân Fenton và UV-Fenton

Kết quả khảo sát sự biến đổi hiệu suất và tốc độ trung bình phân hủy TNT phản ứng với tác nhân Fenton được dẫn trong bảng 1.

Từ kết quả trong bảng 1 nhận thấy trong hệ TNT/Fenton (pH=3; 0,4mM Fe²⁺; 0,53mM TNT; H₂O₂ thay đổi) hiệu suất phân hủy TNT tăng theo thời gian phản ứng, tốc độ phản ứng trung bình cơ bản giảm theo thời gian. Phản ứng phân hủy TNT diễn ra mạnh nhất trong khoảng thời gian là 20 phút đầu. Khi tăng nồng độ H₂O₂ trong hệ phản ứng TNT/Fenton thì hiệu quả phân hủy TNT không thấy tăng lên mà còn bị giảm đi, thí dụ như trong

điều kiện hệ phản ứng 10mM H₂O₂; 0,4mM Fe²⁺, 0,53mM TNT thì hiệu quả phân hủy TNT sau 40 phút đạt giá trị 46,8%, tuy nhiên trong hệ phản ứng 40mM H₂O₂; 0,4mM Fe²⁺; 0,53mM TNT và hệ phản ứng 160mM H₂O₂; 0,4mM Fe²⁺; 0,53mM TNT (tăng nồng độ H₂O₂ lên 4 và 16 lần) thì hiệu quả phân hủy TNT sau 40 chỉ đạt giá trị là 34,4% và 32,8%. Kết quả nghiên cứu này có thể giải thích như sau: Tỉ lệ giữa H₂O₂/Fe²⁺ tốt nhất khi phân hủy các cơ chất ở xung quanh giá trị là 10 [4], trong các hệ phản ứng đã xét thì tỉ lệ H₂O₂/Fe²⁺ tương ứng là 25; 100; 400 các tỉ lệ này là tương đối cao so với lý thuyết (lượng H₂O₂ dư nhiều) nên lượng H₂O₂ dư này sẽ tác dụng ngược lại với gốc *OH làm giảm tác nhân oxi hóa này dẫn đến hiệu quả phân hủy TNT không tăng nữa mà còn bị giảm đi [4,5].

Bảng 1. Sự biến đổi nồng độ TNT (C_{TNT}, mM), hiệu suất (H, %) và tốc độ trung bình (V_{tb}, mM/ph) theo thời gian phản ứng và tác nhân Fenton

Thời gian (ph)	H ₂ O ₂ /TNT=18,9			H ₂ O ₂ /TNT=75,5			H ₂ O ₂ /TNT=301,9		
	C _{TNT} , mM	H, %	V _{tb} , mM/ph	C _{TNT} , mM	H, %	V _{tb} , mM/ph	C _{TNT} , mM	H, %	V _{tb} , mM/ph
0	0,530	0,0	—	0,530	0,0	—	0,530	0,0	—
5	0,472	10,9	0,0116	0,505	4,8	0,0051	0,514	3,0	0,0032
10	0,432	18,4	0,0098	0,472	10,9	0,0058	0,456	13,9	0,0074
20	0,356	32,9	0,0087	0,417	21,3	0,0057	0,420	20,7	0,0055
30	0,321	39,5	0,0070	0,374	29,4	0,0052	0,390	26,4	0,0047
40	0,282	46,7	0,0062	0,349	34,2	0,0045	0,357	32,6	0,0043

Trong hệ TNT/UV-Fenton (pH=3; 0,4mM Fe^{2+} ; 0,53mM TNT; UV=254nm; H_2O_2 thay đổi) hiệu suất phân hủy TNT tăng theo thời gian phản ứng, tốc độ phản ứng trung bình giảm theo thời gian. Phản ứng phân hủy TNT diễn ra mạnh nhất trong khoảng thời gian là 10 phút đầu. Khi tăng nồng độ H_2O_2 trong hệ phản ứng TNT/UV-Fenton (tăng tỉ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

tương ứng từ 25 lên 100) thì hiệu quả phân hủy TNT tăng lên, tuy nhiên khi tăng nồng độ H_2O_2 lên 160mM (tỉ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ là 400) thì hiệu quả phân hủy TNT không tăng nữa mà có xu hướng giảm đi. Như vậy trong các điều kiện đã xét thì với tỉ lệ nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ là 100 thì hiệu quả và tốc độ phân hủy TNT đạt giá trị cao nhất.

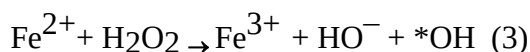
Bảng 2. Sự biến đổi nồng độ TNT (C_{TNT} , mM), hiệu suất (H, %) và tốc độ trung bình (V_{tb} , mM/ph) theo thời gian phản ứng và tác nhân UV-Fenton

Thời gian (ph)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{TNT}=18,9$			$\text{H}_2\text{O}_2/\text{TNT}=75,5$			$\text{H}_2\text{O}_2/\text{TNT}=301,9$		
	C_{TNT} , mM	H, %	V_{tb} , mM/ph	C_{TNT} , mM	H, %	V_{tb} , mM/ph	C_{TNT} , mM	H, %	V_{tb} , mM/ph
0	0,530	0,0	—	0,530	0,0	—	0,530	0,0	—
5	0,367	30,7	0,033	0,348	34,4	0,036	0,327	38,2	0,041
10	0,232	56,2	0,030	0,195	63,3	0,034	0,199	62,4	0,033
20	0,144	72,9	0,019	0,029	94,5	0,025	0,090	83,0	0,022
30	0,100	81,1	0,014	0,006	98,9	0,017	0,029	94,6	0,017
40	0,073	86,2	0,011	0,002	99,5	0,013	0,008	98,5	0,013

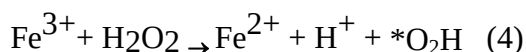
Từ kết quả dẫn trong bảng 1; 2 ta nhận thấy trong dung dịch dưới tác dụng của tác nhân Fenton, TNT bị phân hủy chậm theo thời gian, tốc độ phân hủy trung bình trong các khoảng thời gian là tương đối thấp (V_{tb} cao nhất đạt giá trị là 0,0116mM/ph trong khoảng 5 phút phản ứng ban đầu), hiệu suất phân hủy TNT cũng tương đối thấp chỉ đạt hơn 46% sau 40 phút phản ứng. Trong khi đó dưới tác dụng của tác nhân Fenton có sử dụng bức xạ UV thì hiệu suất và tốc độ phân hủy TNT tăng lên rất mạnh (khoảng lớn hơn 3 lần), hiệu suất phân hủy TNT đạt 99,5% sau 40 phút phản ứng ở nồng độ.

Nguyên nhân sự khác nhau về hiệu suất và tốc độ phân hủy TNT trong hệ

TNT/Fenton và TNT/UV-Fenton có thể lý giải như sau: cũng như trong các hệ Fenton khác, hệ TNT/Fenton thì sau phản ứng tạo gốc $\cdot\text{OH}$ [5]:



sẽ diễn ra phản ứng phục hồi Fe^{2+} :



Tuy nhiên quá trình khử Fe^{3+} bằng H_2O_2 (phản ứng 4) xảy ra rất chậm, hằng số tốc độ phản ứng này ($k=3,1 \times 10^{-3} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) nhỏ hơn rất nhiều so với phản ứng (3) ($k=63 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), vì vậy sắt tồn tại sau phản ứng chủ yếu ở dạng Fe^{3+} và do đó lượng gốc tự do $\cdot\text{OH}$ (tác nhân phản ứng với các chất ô nhiễm) là chưa nhiều và có xu hướng giảm đi theo thời gian. Mặt khác do gốc tự do này có thời gian sống rất

ngắn (khoảng vài phần nghìn giây) nên tốc độ và hiệu suất phân hủy TNT bằng tác nhân Fenton khi không có bức xạ UV không cao.

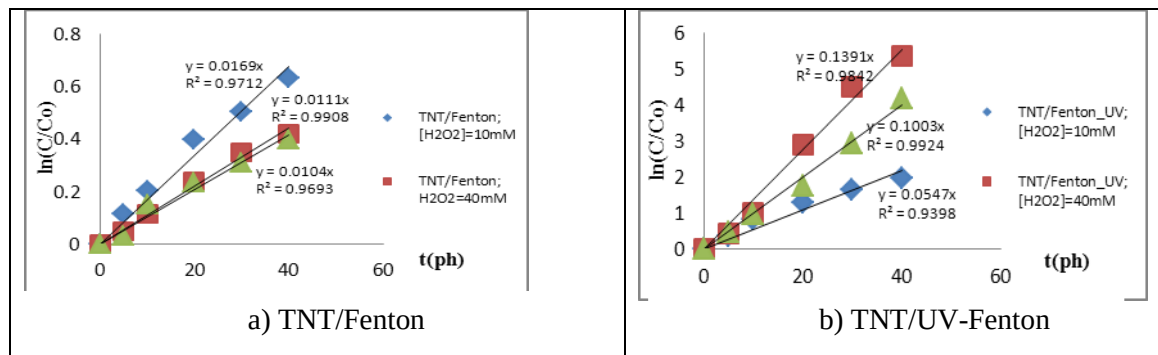
Trong hệ TNT/UV-Fenton thì dưới tác dụng của bức xạ UV (254nm) ở điều kiện pH thấp ($\text{pH} < 4$) sẽ diễn ra phản ứng khử Fe^{3+} bằng năng lượng photon:



Như vậy ion sắt được chuyển hóa từ trạng thái Fe^{3+} sang Fe^{2+} một cách liên tục, không dừng để sinh ra số lượng lớn và liên tục gốc tự do $\cdot\text{OH}$. Chính vì vậy hiệu suất và tốc độ phân hủy TNT bằng tác nhân UV-Fenton lớn hơn nhiều so với tác nhân Fenton đơn thuần.

3.2. Đặc điểm động học phản ứng oxy hóa phân hủy TNT bằng tác nhân Fenton và UV-Fenton

Trên hình 2 dẫn kết quả đo sự phụ thuộc $-\ln(C/C_0) - t$ đối với TNT trong hệ TNT/Fenton và TNT/UV-Fenton ở các điều kiện nồng độ H_2O_2 khác nhau là 10mM; 40mM và 160mM. Từ hình 4 ta nhận thấy đồ thị biểu diễn mối quan hệ $-\ln(C/C_0) - t$ có dạng đường thẳng đi qua gốc tọa độ, tức là phù hợp với phương trình 1, do đó có thể coi phản ứng oxy hóa TNT bằng tác nhân Fenton và UV-Fenton có đặc trưng của phản ứng giả bậc nhất.



Hình 4. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ $-\ln(C/C_0) - t$ trong các hệ TNT/Fenton (a), TNT/UV-Fenton (b)

($\text{pH}=3$; nồng độ ban đầu TNT = 0,53mM; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,4\text{mM}$; UV=254nm)

Hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất tính được trong trường hợp này có giá trị như thể hiện trên bảng 3.

Bảng 3. Hằng số tốc độ phản ứng (k') của các hệ phản ứng TNT/Fenton và TNT/UV-Fenton ($\text{pH}=3$; $\text{Fe}^{2+} = 0,4\text{mM}$; $t^0 = 25^\circ\text{C}$; $C_{\text{TNT}(0)} = 0,53\text{mM}$)

CH_2O_2 , mM	Hệ TNT/Fenton	Hệ TNT/UV-Fenton
10	0,016	0,055
40	0,011	0,139
160	0,010	0,100

Từ kết quả bảng 3 nhận thấy trong hệ phản ứng DNT/Fenton với các điều kiện đã xét thì hằng số tốc độ phản ứng giảm khi tăng nồng độ H_2O_2 . Hằng số tốc độ phản ứng mạnh nhất ở điều kiện $[H_2O_2]=40mM$, khi đó tỉ lệ $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=25$ và $[H_2O_2]/[TNT]=18,9$.

Trong hệ phản ứng TNT/UV-Fenton, hằng số tốc độ phản ứng có tăng khi tăng nồng độ H_2O_2 , nhưng khi nồng độ H_2O_2 cao quá thì k' lại không tăng nữa mà còn có xu hướng giảm dần. Nồng độ H_2O_2 thích hợp để phân hủy TNT có thể là xung quanh giá trị 40mM (tương ứng với tỉ lệ $H_2O_2/[Fe^{2+}]=100$ và $[H_2O_2]/[TNT]=75,5$).

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu đặc điểm quá trình phân hủy TNT trong môi trường nước bằng tác nhân Fenton trong điều kiện không và có sử dụng bức xạ UV. Kết quả cho thấy cả hai hệ phản ứng TNT/Fenton và TNT/UV-Fenton đều có đặc trưng của phản ứng giả bậc nhất. Tốc độ trung bình và hệ số tốc độ phản ứng phân hủy TNT bằng tác nhân Fenton trong điều kiện có bức xạ UV là lớn hơn so với tác nhân Fenton đơn thuần.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Ngọc Khuê, (2010) "*Công nghệ xử lý các chất thải nguy hại phát sinh từ hoạt động quân sự*", NXB Quân đội nhân dân (2010).

2. Do Ngọc Khuê, Nguyen Van Chat, Do Binh Minh, Tran Dai Lam, Pham Hong Lan, Vu Duc Loi, (2013) "*Degradation and mineralization of 2,4,6- trinitroresorcine in various photochemical systems*", Materials Science and Engineering C33, pp.1975-1982.
4. Đỗ Bình Minh, Đỗ Ngọc Khuê, Trần Văn Chung, Nguyễn Văn Huồng, Tô Văn Thiệp, "*Đặc điểm phản ứng oxi hóa phân hủy một số hợp chất nitrophenol độc hại nhiễm trong môi trường nước bằng tác nhân quang Fenton*", Tạp chí KH&CNQS (2005), số 27, 86-94 (2013).
5. Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung, "*Các quá trình oxi hóa nâng cao trong xử lý nước thải Cơ sở khoa học và ứng dụng*", NXB KH-KT, tr. 41-142.
6. E. Neyens, J. Baeyens, 2003 "*A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*", Journal of Hazardous Materials B98, pp. 33-50.
7. Ming-Jer Liou, Ming-chun Lu, Jong-Nan Chen, (2003) "*Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes*" Water Research 37, pp.3172-3179.