

NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ XỬ LÝ 2,4-D, 2,4,5-T TRONG DUNG DỊCH SAU RỬA GIẢI ĐẤT NHIỄM DA CAM/DIOXIN BẰNG MỘT SỐ HỆ OXY HÓA TIỀN TIẾN

Đến tòa soạn 31 – 10 – 2014

Nguyễn Ngọc Tiến

Viện hóa học môi trường quân sự, Bộ tư lệnh hóa học, BQP.

Lâm Vĩnh Ánh

Cục kỹ thuật, Bộ tư lệnh hóa học, BQP.

Đào Thế Hữu

Viện Hóa học vật liệu, Viện khoa học công nghệ quân sự, BQP

SUMMARY

RESEARCH TREATMENT EFFECTIVE OF 2,4-D, 2,4,5-T IN LIQUID FROM WASHING OF AGENT ORANGE/DIOXIN CONTAMINATION IN SOIL BY SOME ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Soil washing with a solution of surface-active substances is a technology that does not use heat promises high efficiency in treatment of Agent Orange/Dioxin contamination in soil in Vietnam. But the downside of this approach is the need to process for retreatment with wash solution. There are many methods that can be used to treat this solution, but the method used advanced oxidizing agents such as Fenton/UV, Fe-TAML catalyst is promising methods to achieve high efficiency. This paper presents the research results decomposition 2,4-D, 2,4,5-T, DCP, TCP in the surfactant solution obtained from washing of agent orange / dioxin contamination in soil by reaction agents: Fenton, Fenton/UV, Fe (III) -TAML/H₂O₂ catalytic systems. Thereby making the suitable method to treat liquid obtained from washing of agent orange/dioxin contamination in soil.

Keywords orange /dioxin, AOPs, Fenton, Fenton/UV, Fe(III)-TAML..

1. MỞ ĐẦU

Việc tẩy độc chất da cam/dioxin do chiến tranh để lại là vấn đề rất khó khăn,

phức tạp không chỉ đối với Việt Nam, mà đối với cả quốc tế. Trong các giải pháp công nghệ đầy đủ đã được ứng

dụng trên thế giới có khả năng ứng dụng vào quá trình xử lý ô nhiễm dioxin thì trong điều kiện Việt Nam vẫn thể hiện một số nhược điểm nhất định như: chủ yếu hướng tới đối tượng nhiễm là đất, giá thành cao, quá trình xử lý phức tạp, xử lý không hoàn toàn. Do đó, các phương pháp đơn giản, tiến hành trong điều kiện thường, phù hợp điều kiện Việt Nam đang cần được tập trung ưu tiên nghiên cứu. Các phương pháp không sử dụng nhiệt phổ biến đã đang được nghiên cứu như: phương pháp sinh học, phương pháp hóa học, quang hóa, rửa giải... Trong các phương pháp trên thì phương pháp rửa giải, đặc biệt phương pháp sử dụng dung dịch chất hoạt động bề mặt để tách các chất POPs nói chung và các chất dioxin nói riêng ra khỏi đất nhiễm đã chứng tỏ đem lại hiệu quả cao ngay cả với các hợp chất POPs đa vòng thơm có số lượng nguyên tử clo lớn. Sau quá trình rửa, phần đất sạch được tách riêng, lượng bùn, sét được tách nước và đưa đi xử lý. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi phải có quá trình xử lý thứ cấp đối với dung dịch và bùn loãng (chiếm khoảng 30% lượng đất đầu vào) sau quá trình rửa giải.

Các phương pháp thường được sử dụng để tái xử lý dung dịch và bùn loãng chứa POPs nhằm đảm bảo xử lý hoàn toàn các chất nhiễm trong đất là: Phương pháp hấp thụ, hấp phụ, phương pháp sinh học (quá trình yếm, hiếu khí), phương pháp thực vật, phương pháp hóa

học... Trong đó, phương pháp hóa học sử dụng các quá trình oxy hóa đặc biệt là các quá trình oxy hóa nâng cao thường được quan tâm nghiên cứu bởi khả năng không chế quá trình, khả năng bảo đảm phân hủy hoàn toàn, thời gian xử lý ngắn, không đòi hỏi quá trình xử lý thứ cấp. Một số phương pháp oxy hóa nâng cao đã được chứng minh mang lại hiệu quả cao trong quá trình xử lý các hợp chất clo hữu cơ bền trong dung dịch như: fenton/UV, H_2O_2 /UV, Fe-TAML/ H_2O_2 ...

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, thiết bị

2.1.1. Hóa chất thí nghiệm:

- Xúc tác Fe(III)-TAML (B^{*})(Tổng hợp) : 90%
- Chuẩn 2,4-D, 2,4,5-T(Meck) : 98%
- Chuẩn DCP, TCP(Meck) : 98%
- Hydroperoxit (Sigma): 30%
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, loại có độ sạch phân tích (Merk).
- Các hóa chất khác: Na_2SO_4 , axit photphoric, diclometan, acetonitrile, dietyl ete,... là các hóa chất hãng Merck, độ tinh khiết phân tích (PA)

2.1.2. Thiết bị thí nghiệm

- Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC Aligent 100 (Mỹ) sử dụng detector chuỗi (DAD).
- Máy đo pH: OAKLON, serie 510 (Mỹ) có độ chính xác $\pm 0,01$.
- Cân điện tử Toledo, độ chính xác 10^{-4} gam (Thụy Sĩ)

- Các thiết bị thí nghiệm thông dụng khác: máy sấy, máy cắt quay, pipet bán tự động, bình định mức, ống nghiệm chịu nhiệt...

2.2. Phương pháp tạo mẫu phản ứng oxi hóa

Mẫu nước sau rửa giải được sử dụng có đặc trưng sau: dung dịch chất hoạt động

bề mặt được sử dụng là dung dịch nonylphenol ethoxylateloại NP-8 nồng độ 0,5CMC, trong dung dịch chứa các hợp chất clo hữu cơ với nồng độ như sau:

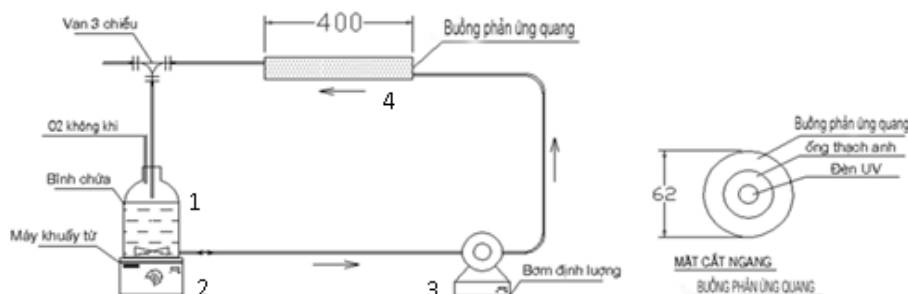
Bảng 1. Thành phần và nồng độ chất ô nhiễm trong mẫu ban đầu

TT	Tên mẫu	ĐVT	Thành phần các chất ô nhiễm chính			
			2,4-D	2,4,5-T	2,4-DCP	2,4,5-TCP
1	Mẫu oxh	mg/l	14,1	20,24	23,04	0,59

2.2.1. Phương pháp thực hiện phản ứng phân hủy bằng tác nhân fenton/UV

Phản ứng phân hủy dung dịch dacam/dioxin sau rửa giải bằng tác nhân

fenton/UV được thực hiện trong hệ thiết bị có cấu tạo như hình sau:



Hình 1. Mô hình hệ thống thiết bị để thực hiện phản ứng oxi hóa fenton/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. Trình tự cho các dung dịch như sau: cho dung dịch chứa dacam/dioxin đã ổn định pH, cho tiếp tác nhân oxi hóa 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 2,4-D, 2,4,5-T bằng phương pháp HPLC.

2.2.2. Phương pháp thực hiện phản ứng

phân hủy bằng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂

Dung dịch mẫu được cố định pH bằng dung dịch đệm, đặt trong nồi ổn nhiệt và được điều chỉnh về nhiệt độ phản ứng, sau đó thêm vào dung dịch Fe(III)-TAML, tiếp theo thêm H₂O₂ vào để thực hiện phản ứng phân hủy. Theo thời gian, lấy mỗi lần 5ml mẫu đem xử lý mẫu và phân tích xác định lượng 2,4-D, 2,4,5-T bằng phương pháp HPLC.

2.3. Phương pháp phân tích

Để phân tích định tính, định lượng 2,4-D, 2,4,5-T trong dung dịch thử nghiệm 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/metanol = 90/10 (theo thể tích); tốc độ dòng: 1ml/phút; áp suất: 110bar; tín hiệu đo của 2,4-D, 2,4,5-T ở bước sóng: 210 nm. Hàm lượng 2,4-D, 2,4,5-T được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn. Nồng độ 2,4-D, 2,4,5-T được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn theo phương trình:

$$X = d_{ACN} X_o \frac{aV}{d_{H_2O} vH}$$

Trong đó:

X là nồng độ 2,4-D, 2,4,5-T trong dung dịch được tính bằng ppm.

X_o là nồng độ 2,4-D, 2,4,5-T được xác định bằng đường chuẩn, tính bằng ppm.

V là thể tích mẫu dùng để phân tích, tính bằng ml (thường là 1 ml).

a là hệ số pha loãng mẫu dùng để phân tích

v: là thể tích mẫu thử, tính bằng mililit (ml).

d_{ACN}: là khối lượng riêng của axetonitril được xác định bằng 789 mg/ml.

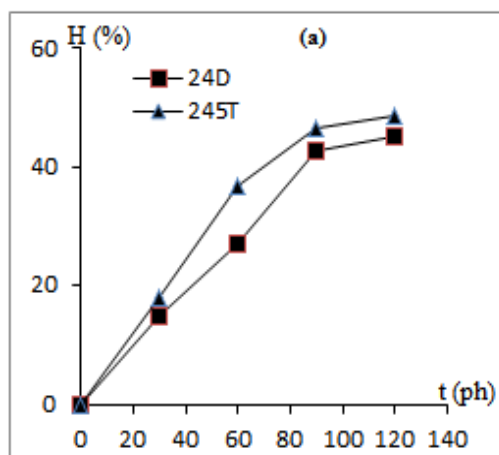
d_{H₂O}: là khối lượng riêng của nước được xác định bằng 1000 mg/ml.

H: là hiệu suất thu hồi.

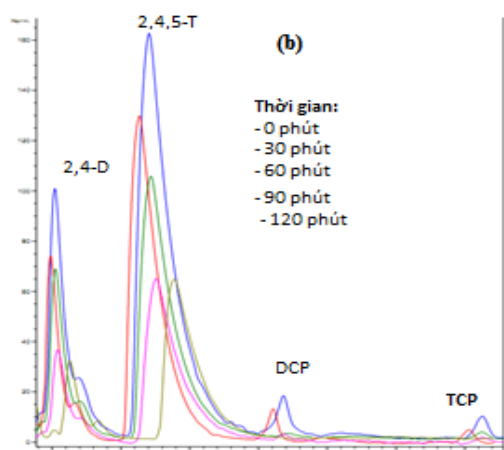
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân hủy dung dịch da cam/dioxin bằng hệ Fenton

Căn cứ vào các nghiên cứu quá trình phân hủy của các đối tượng đơn lẻ 2,4-D, 2,4,5-T trong môi trường nước bằng xúc tác Fenton, chúng tôi đã lựa chọn các điều kiện thích hợp cho quá trình xử lý dung dịch sau rửa giải đất nhiễm da cam/dioxin như sau: nhiệt độ 25 °C, pH = 3, tỷ lệ H₂O₂/Fe²⁺ = 80, H₂O₂/Σ(2,4-D; 2,4,5-T) = 100. Sau các thời gian nhất định lấy mẫu và đem phân tích đánh giá nồng độ 2,4-D; 2,4,5-T và các sản phẩm. Kết quả hiệu suất phân hủy theo thời gian như sau:



Hình 1. (a): Đồ thị hiệu suất phân hủy bằng hệ Fenton theo thời gian

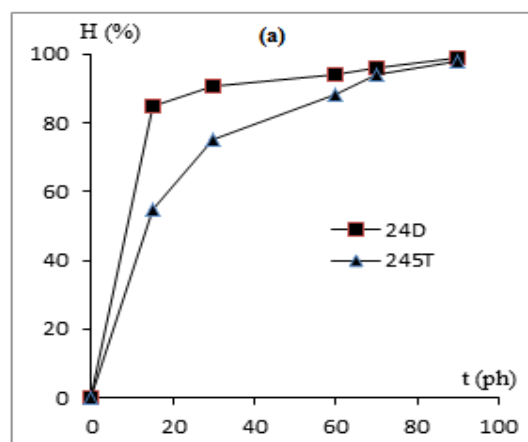


(b): Phổ HPLC quá trình phân hủy bằng hệ Fenton theo thời gian

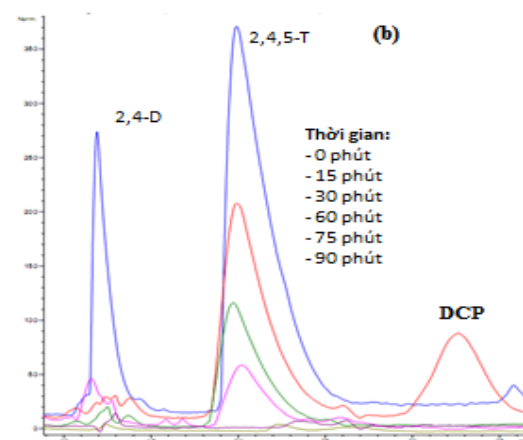
Qua kết quả cho thấy: khi tiến hành xử lý dung dịch sau rửa giải đất nhiễm da cam/dioxin bằng hệ fenton tại các điều kiện tối ưu, thì sau thời gian 90 phút hiệu suất phân hủy 2,4-D đạt gần 42,6%, với 2,4,5-T đạt 46,5 %, tuy nhiên sau khoảng thời gian trên cho tới 120 phút tốc độ phân hủy tăng chậm, hiệu suất phân hủy đạt lần lượt 45% và 48,6%.

3.2. Kết quả phân hủy dung dịch da cam/dioxin bằng hệ Fenton/UV

Trên cơ sở các điều kiện tối ưu quá trình phân hủy dung dịch sau rửa giải đất nhiễm da cam/dioxin bằng hệ xúc tác fenton, nhóm tác giả đã thực hiện quá trình xử lý dung dịch trên bằng hệ quang fenton, điều kiện cụ thể như sau: nhiệt độ 25 °C, pH = 3, tỷ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 80$, $H_2O_2/\sum(2,4 - D; 2,4,5 - T) = 100$, nguồn ánh sáng tử ngoại tại bước sóng $\lambda = 254nm$. Sau các thời gian nhất định lấy mẫu và đem phân tích đánh giá nồng độ 2,4 - D; 2,4,5 - T và các sản phẩm. Kết quả hiệu suất phân hủy theo thời gian như sau:



Hình 2. (a): Đồ thị hiệu suất phân hủy bằng hệ fenton/UV theo thời gian



(b): Phổ HPLC quá trình phân hủy bằng hệ fenton/UV theo thời gian

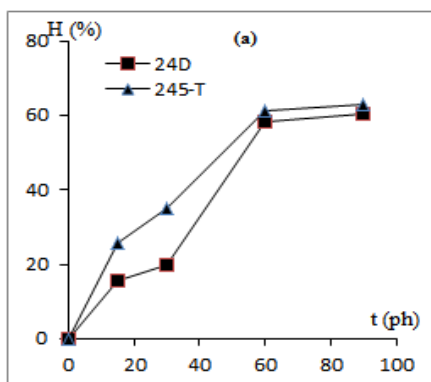
Qua kết quả trên cho thấy: 2,4-D nhanh chóng bị phân hủy và đạt hiệu suất khoảng 90% sau 30 phút, tuy nhiên sau 30 phút tốc độ phân hủy 2,4-D giảm dần và chỉ đạt 99,1 % sau 90 phút. Đối với 2,4,5-T tốc độ quá trình phân hủy chậm hơn, đạt trên 90% sau 70 phút, sau đó tiếp tục tăng và có thể đạt 97,7% sau 90 phút phản ứng.

Tốc độ phân hủy nhanh chóng, dẫn tới sự hình thành một lượng lớn sản phẩm DCP chỉ 15 phút, tuy nhiên các sản phẩm này của quá trình nhanh chóng bị phân hủy sau 15 phút tiếp theo. So với

quá trình fenton thì tốc độ phân hủy 2,4-D, 2,4,5-T bằng hệ fenton/UV cao hơn nhiều lần. Trong quá trình phân hủy bằng tác nhân fenton thì tốc độ phân hủy 2,4-D chậm hơn tốc độ phân hủy 2,4,5-T, ngược lại trong hệ phản ứng fenton/UV tốc độ phân hủy 2,4-D lại nhanh hơn so với tốc độ phân hủy 2,4,5-T.

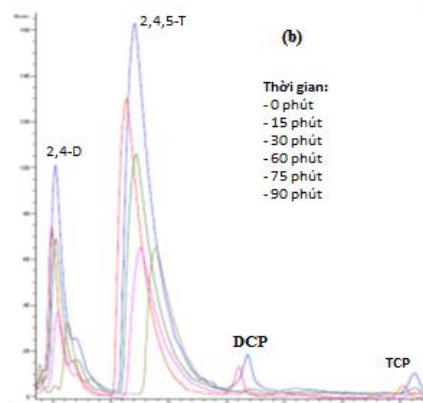
3.2. Kết quả phân hủy dung dịch da cam/dioxin bằng hệ Fe-TAML/H₂O₂

Dung dịch mẫu được điều chỉnh đến pH = 10 bằng dung dịch đệm photphat, sau đó dung dịch Fe(III)-TAML được thêm vào, tiếp theo thêm H₂O₂ để thực hiện phản ứng phân hủy. Căn cứ theo các nghiên cứu sử dụng hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂ phân hủy một số chất hữu cơ clo để lựa chọn các điều kiện phản ứng với dung dịch sau rửa giải đất nhiễm da cam/dioxin như sau: pH = 10; tỷ lệ H₂O₂/Fe(III)-TAML = 100; tỷ lệ Fe(III)-TAML/Σ(2,4-D; 2,4,5-T) = 1/50. Theo thời gian, mỗi lần lấy 60ml mẫu, đem xử lý mẫu và phân tích xác định lượng 2,4-D, 2,4,5-T còn lại. Kết quả hiệu suất phân hủy 2,4-D, 2,4,5-T trong dung dịch được trình bày trong đồ thị sau:



Hình 3. (a): Đồ thị hiệu suất phân hủy

bảng hệ Fe(III)-TAML/H₂O₂ theo thời gian



(b): Phổ HPLC quá trình phân hủy bằng hệ Fe(III)-TAML/H₂O₂ theo thời gian

Qua kết quả trên cho thấy: 2,4-D, 2,4,5-T phân hủy tương đối chậm bởi hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂, sau thời gian 60 phút hiệu suất phân hủy 2,4-D và 2,4,5-T lần lượt đạt 58,5% và 61,2 % , sau thời gian này tốc độ phân hủy tăng chậm, sau 90 phút hiệu suất phân hủy đạt lần lượt là 60,3 và 63% đối với 2,4-D, 2,4,5-T.

Mặc dù trong các nghiên cứu quá trình phân hủy 2,4-D, 2,4,5-T riêng rẽ bằng hệ xúc tác Fe-TAML/H₂O₂ trong môi trường nước, có hình thành các sản phẩm là DCP và TCP. Nhưng với dung dịch thu được từ quá trình rửa giải đất nhiễm da cam/dioxin bằng dung dịch hoạt động bề mặt đã có chứa sẵn DCP, TCP nên sản phẩm này không tăng trong quá trình phân hủy 2,4-D, 2,4,5-T trong dung dịch.

4. KẾT LUẬN

Hiệu suất quá trình phân hủy 2,4-D, 2,4,5-T trong dung dịch chất hoạt động bề mặt thu được từ quá trình rửa giải đất nhiễm da cam/dioxin bằng hệ phản ứng

Fenton/UV là cao hơn so với tác nhân phản ứng fenton và hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂. So với việc sử dụng tác nhân Fenton thì hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂ cho tốc độ phân hủy da cam/dioxin cao hơn.

Tất cả 3 quá trình oxy hóa trên đều tạo sản phẩm phân hủy là DCP và TCP, tuy nhiên do trong dung dịch ban đầu đã có sẵn các sản phẩm này nên trong quá trình phản ứng không thấy sự tăng đáng kể các sản phẩm này.

Về mặt hiệu quả xử lý thì phương pháp sử dụng tác nhân fenton/UV là phương pháp phù hợp để xử lý dung dịch da cam/dioxin thu được từ quá trình xử lý đất nhiễm da cam/dioxin bằng phương pháp rửa giải bởi dung dịch chất hoạt động bề mặt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alexander D. Ryabov, Terrence J. Collins, (2009). *Mechanistic considerations on the reactivity of green Fe(III)-TAML activators of peroxides*, Advances in inorganic chemistry, pp.472-517, vol.61.
2. Anindya Ghosh, Douglas A. Mitchell, Arani Chanda, Alexander D. Ryabov, Delia Laura Popescu, Erin C. Upham, Gregory J. Collins (2008), and Terrence J. Collins, *Catalase-Peroxidase Activity of Iron(III)-TAML Activators of Hydrogen Peroxide*. J. AM. CHEM. SOC, pp.15116–15126, No.130.
3. Birame Boye, Momar Marie`me Dieng, Enric Brillas (2003), *Electrochemical degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation, Effect of pH and UV light*, Electrochimica Acta, pp. 781-790, No 48.
4. Gustavo Imoberdorf, Madjid Mohseni (2012), *Kinetic study and modeling of the vacuum-UV photoinduced degradation of 2,4-D*, Chemical Engineering Journal, pp.114–122, No 187.
5. Johanna Walters (2001), *Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid*, Environmental Monitoring and Pest Management.
6. Julie Peller, Olaf Wiest, Prashant V. Kamat (2004), *Hydroxyl Radical's Role in the Remediation of a Common Herbicide, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D)*, J. Phys. Chem. A, pp.10925-10933, No.108.

(xem tiếp tr.122)