# ĐẶC ĐIỂM CHUNG VỀ ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY HECXOGEN, OCTOGEN VÀ TETRYL TRONG CÁC HỆ OXI HÓA NÂNG CAO CÓ SỰ KẾT HỢP GIỮA CÁC TÁC NHÂN OXI HÓA VÀ QUANG HÓA

Đến tòa soạn 3 - 2 - 2016

Vũ Quang Bách, Đỗ Ngọc Khuê, Đỗ Bình Minh, Đào Duy Hưng, Nguyễn Văn Hoàng, Tô Văn Thiệp Viện Công nghệ mới, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự Nguyễn Vân Anh Đại học Bách khoa Hà Nội

#### SUMMARY

## GENERAL KINETIC CHARACTERISTICS OF HEXOGEN, OTOGEN AND TETRYL DECOMPOSING PROCESS IN ADVANCED OXYDATION SYSTEMS COMBINED WITH OXIDIZING AGENTS AND PHOTOCHEMICALS

The paper presents the research result in metabolic capacity of a number of Nitramine (NAs) compounds by advanced oxydation process including the combination betweem oxidizing agents and photochemicals. The finding indicated, in all systems including hydroxyl radicals (OH), kinetics of NAs metabolic reaction followed the pseuso-fisrt-order rules. In the studied oxidation systems, the system which was able to generate greater amount of 'OH radicals had NAs metabolic capacity better than the others. Therefore,  $k'_{NAs}$  kinetic premeters could be taken as the base in order to select the advaced oxidation system which has the effectively applied potential in the NAs compound treatment when they appeared simultaneously in the solution.

### 1. MỞ ĐẦU

Các hợp chất nitrramin (NAs) trong đó có hecxogen (RDX), octogen (HMX) và tetryl (Tet) là những hóa chất có tính nổ mạnh [1]. Đây là những chất ô nhiễm thường gặp trong thành phần nước thải của một số dây chuyền sản xuất vật liệu nổ [2]. Do các hoá chất này vừa có độ bền hóa học, sinh học cao vừa rất độc với môi trường. chính vì vậy cần phải có biện pháp xử lý hiệu quả nguồn nước bị nhiễm hoá chất này.

Để xử lý nguồn nước thải bị nhiễm các loai thuốc nổ này đã thử nghiêm áp dung môt số giải pháp công nghê khác nhau như: hấp phụ trên than hoạt tính [3], điện phân [4,5,6]. Phương pháp hấp phu có ưu điểm là có khả năng tách nhanh thuốc nổ khỏi môi trường nước, nhưng lại tạo ra chất thải nguy hại mới là than hoạt tính bị nhiễm thuốc nổ manh [2,3]. Phương pháp oxi hóa điện hóa (EO) và có khả năng phân hủy tốt tetryl [4], nhưng đối với RDX và HMX thì hiệu quả không cao [5]. Trong khi đó các thử nghiệm của chúng tôi cho thấy việc sử dung các quá trình oxi hóa nâng cao dưa trên cơ sở kết hợp các thành phần chất oxi hóa với quang hóa sẽ cho phép nâng cao đáng kể hiệu quả phân hủy các hợp chất NAs trong môi trường nước. Kết quả nghiên cứu về hiệu quả phân hủy các hợp chất NAs bằng một số quá trình oxi hóa nâng cao (AO) đã được xem xét trong các tài liêu[6-8]. Trong bài báo này chúng tôi tập trung giới thiêu các kết quả nghiên cứu liên quan đến đông học quá trình phân hủy NAs trong một số hệ phản ứng không và có sự kết hợp giữa các thành phần oxi hóa với quang hóa (UV) như: hê gồm NAs và 1 tác nhân oxi hóa: NAs/UV, NAs/H2O2, NAs/EO), hệ gồm NAs và 2 tác nhân oxi hóa: NAs/EO-

(NAs/Fenton, NAs/Fenton-UV). Muc tiêu của nghiên cứu này là xác định được mức đô tượng thích của mô hình đông học phản ứng phân hủy các hợp chất NAs trong các hệ AO kể trên với mô hình động học phản ứng giả bậc nhất được thiết lập cho quá trình oxi hóa các chất hữu cơ bằng gốc 'OH [9,10]; đồng thời xác định được thông số động học có thể sử dụng làm cơ sở lựa chọn các hệ AO thích hợp cho mục đích xử lý hiệu quả nguồn nước bị nhiễm các hợp chất NAs. 2. PHÂN THƯC NGHIÊM 2.1 Thiết bị và hoá chất dùng cho nghiên cứu 2.1.1 Thiết bị phản ứng oxi hóa và quang hóa

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NAs/UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NAs/EO-UV) và

hệ gồm NAs và 3 tác nhân oxi hóa: NAs/EO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV và các hệ Fenton

- Hệ phản ứng 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 tốc độ 750ml/phút (3). 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 15 W bước sóng 254 nm nằm giữa cột phản ứng phân cách bằng

ống thạch anh bao quanh đèn, chiều dày lớp chất lỏng là 3cm.



Hình 1. Mô hình hệ thống thiết bị thực hiện phản ứng oxi hóa và quang hóa NAs trong môi trường nước

### 2.1.2 Thiết bị phân tích

- Thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao HP 1100 (Mỹ) sử dụng detector chuỗi (DAD). Điều kiện đo: cột sắc ký Hypersil C<sub>18</sub> (200x4mm), tỷ lệ pha động axetonitril/nước = 67/33 (theo thể tích); tốc độ dòng 0,6ml/phút; áp suất 280bar; tín hiệu đo ở bước sóng của NAs 227nm. Hàm lượng NAs được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn [5,6].

 Máy đo pH có độ chính xác ±0,01 của hãng OAKLON, serie 510 (Mỹ);

 Cân phân tích độ chính xác ±0,1mg của hãng CHYO (Nhật Bản).

### 2.1.3 Hoá chất

 Các hợp chất NAs như RDX, HMX và Tet dạng tinh thể có độ sạch phân tích.

- Các dung môi dùng cho phân tích HPLC (axetonytril, metanol, etanol, axeton, hexan) có độ sạch dùng cho phân tích sắc ký của hãng Merck. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nồng độ 30%, có độ sạch phân tích (xuất xứ Merck).

FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, có độ sạch phân tích (xuất xứ Merck).

### 2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ các hợp chất NAs

Để xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ các hợp chất NAs ta tiến hành chuẩn bị 6 mẫu dung dịch mỗi hợp chất NAs có nồng độ tương ứng là (0; 5; 10; 25; 50 và 100 mg/l ứng với tetryl), (0; 2,5; 5; 10; 25 và 50 mg/l ứng với RDX), (0; 0,5; 1; 1,5; 10 và 20 mg/l ứng với HMX). Đo từng mẫu trên máy sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC tại tín hiệu đo  $\lambda = 227$  nm cho ra đồ thị ngoại chuẩn dùng để xác định hàm lượng NAs trong mẫu thí nghiệm.

Các phương trình đường chuẩn dùng để xác định nồng độ của các hợp chất NAs

bằng phương pháp HPLC được biểu diễn như sau:

Tetryl: y = 63,2597x + 57,3946, khoảng tuyến tính 0÷100 mg/l.

RDX: y = 36,2411x + 51,4647, khoảng tuyến tính 0÷50 mg/l.

HMX: y = 52,6638x + 39,3301, khoảng tuyến tính 0÷20 mg/l.

Trong đó: x là nồng độ các hợp chất NAs (mg/l); y là diện tích pic trên sắc đồ HPLC.

2.2.2. Phương pháp nghiên cứu đặc điểm động học phản ứng oxi hóa phân hủy NAs

Trong nghiên cứu này để so sánh và đánh giá đặc điểm động học phản ứng oxi hóa phân hủy NAs trong các hệ oxi hóa khác nhau chúng tôi đã lấy mô hình động học giả bậc nhất đã được thiết lập cho phản ứng oxi hóa các chất hữu cơ bằng gốc 'OH [9] làm căn cứ. Trong trường hợp các hợp chất NAs mô hình này (gọi tắt là mô hình C) được thể hiện bằng phương trình 1:

 $\ln (C_{\text{NAs}}/C_{\text{NAs}(0)}) = -k'_{\text{NAs}} t \quad (1)$  $\mathring{O} \ \hat{d} \hat{a} y:$  k'<sub>NAs</sub>: hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến giả bậc nhất;

 $C_{NAs(0)}$ : Nồng độ NAs ở thời điểm t=0;  $C_{NAs}$ : Nồng độ NAs ở thời điểm.

Để xác định  $k'_{NAs}$  trước tiên cần xây dựng đồ thị biểu diễn sự biến đổi nồng độ NAs theo thời gian ( $C_{NAs}/C_{NAs(0)}$  - t), sau đó là đồ thị -ln( $C_{NAs}/C_{NAs(0)}$ ) - t đối với từng hệ nghiên cứu. Nếu đồ thị ln( $C_{NAs}/C_{NAs(0)}$ ) - t ứng với hệ nào có dạng đường thẳng đi qua gốc tọa độ thì có nghĩa là phản ứng oxi hóa NAs trong hệ đó tương thích với mô hình động học phản ứng giả bậc nhất (phương trình 1) và ngược lại. Dựa vào đồ thị ln( $C_{NAs}/C_{NAs(0)}$ ) - t có thể tính được giá trị của  $k'_{NAs}$  của hệ NAs/AO đó.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả khảo sát sự biến đổi nồng độ các hợp chất NAs gồm RDX, HMX và Tet theo thời gian phản ứng (thể hiện qua đồ thị  $-\ln(C_{NAs}/C_{NAs(o)}) - t)$  trong các hệ chỉ có một tác nhân oxi hóa như EO (hệ NAs/EO), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hệ NAs/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), UV (hệ NAs/UV), được dẫn trên hình 3.1.



Hình 2. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc  $-ln(C/C_0)$  - t ứng với hệ NAs/UV (a), NAs/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b), NAs/EO (c) (Điều kiện: T=25 °C, pH=6), C<sub>Tetryl</sub> =43,63 mg/l, C<sub>RDX</sub> =19,22 mg/l,  $C_{HMX}$  =5,28 mg/l, đèn UV công suất 15 W bước sóng 254 nm

Từ hình 2 ta nhận thấy đồ thị  $ln(C_{NAs}/C_{NAs(o)})$  - t ứng với các hệ NAs/UV và NAs/H2O2 chỉ có dạng đường cong bão hòa còn đối với hệ NAs/EO thì có dạng đường thẳng đi qua gốc toa đô. Nguyên nhân của hiên tương này là do phản ứng phân hủy các hê NAs/UV NAs trong và NAs/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> được thực hiện trong điều kiên chưa có sự tham gia của tác nhân oxi hóa nâng cao là 'OH mà chỉ có các tác nhân quang hóa (UV) và oxi hóa thông thường  $(H_2O_2)$  cho nên chưa thể có được sự phù hợp của mô hình động học C (vốn chỉ được thiết lập cho phản

ứng có sự tham gia của gốc 'OH) với phản ứng phân hủy NAs trong các hệ này. Trong khi đó trong hệ NAs/EO vì đã có sự tham gia của gốc 'OH là tác nhân oxi hóa nâng cao cho nên đã phát hiện được sự tương thích giữa mô hình C với động học phản ứng phân hủy NAs trong hệ NAs/EO.

Kết quả khảo sát sự biến đổi nồng độ các hợp chất NAs theo thời gian phản ứng trong các hệ có sự kết hợp giữa 2 tác nhân oxi hóa như NAs/EO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NAs/EO-UV, NAs/UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, được dẫn trên hình 3.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc -ln(C/C<sub>0</sub>) - t ứng với hệ NAs/EO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(a) NAs/UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b) và NAs/EO-UV (c) Điều kiện: a) TiO<sub>2</sub>/Inox, NaCl=3 g/l, I=1 A/dm<sup>2</sup>, T=25 °C, pH=6 b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 14,5 mM, T=25 °C, pH=6 c) TiO<sub>2</sub>/Inox, NaCl=3 g/l, I=1 A/dm<sup>2</sup>, T=25 °C, pH=6 C<sub>Tetryl</sub> =43,63 mg/l, C<sub>RDX</sub> =19,22 mg/l, C<sub>HMX</sub> =5,28 mg/l, đèn UV công suất 15 W bước sóng 254 nm

Từ hình 3 ta nhận thấy mặc dù có chung một đặc điểm với hệ chỉ có một tác nhân oxi hóa (hệ NAs/UV, NAs/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) là tốc độ suy giảm nồng độ NAs theo thời gian phản ứng giảm dần theo dãy Tet> RDX >HMX nhưng đồ thị - $\ln(C/C_0)$  - t của các hệ có sự kết hợp giữa hai tác nhân oxi hóa (NAs/EO-

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NAs/EO-UV, NAs/UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) lại luôn có dạng đường thẳng đi qua gốc tọa độ. Điều đó có nghĩa phản ứng oxi hóa NAs trong các hệ có hai tác nhân oxi hóa đều tuân theo mô hình động học giả bậc nhất đã được thiết lập với gốc 'OH [9]. Tương tự như vậy, các đường cong phụ thuộc  $-\ln(C/C_0)$  - t có dạng đường thẳng đi qua gốc tọa độ cũng đã được phát hiện được đối với các hệ phản ứng có

sự kết hợp giữa ba tác nhân oxi hóa như  $NAs/EO-UV-H_2O_2$ ; hoặc trong các hệ Fenton (NAs/Fenton, NAs/UV-Fenton) (hình 4).



Hình 4. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc  $-\ln(C/C_0)$  - t ứng với hệ NAs/EO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV (a), NAs/Fenton (b) và NAs/UV-Fenton (c) Điều kiện: a) TiO<sub>2</sub>/Inox, NaCl=3 g/l, I=1 A/dm<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 14,5 mM, T=25 °C, pH=6

b)  $Fe^{2+} = 0,675 \text{ mM}, H_2O_2 = 14,5 \text{ mM}, T=25 ^{\circ}C, pH=3$ c)  $Fe^{2+} = 0,675 \text{ mM}, H_2O_2 = 14,5 \text{ mM}, T=25 ^{\circ}C, pH=3$ ,

 $C_{Tetryl} = 43,63 \text{ mg/l}, C_{RDX} = 19,22 \text{ mg/l}, C_{HMX} = 5,28 \text{ mg/l}, den UV cong suất 15 W bước sóng 254 nm$ 

Điều đó có nghĩa là động học phản ứng phân hủy NAs trong các hệ oxi hóa nâng cao có sự tham gia của gốc 'OH như hệ NAs/EO hoặc các hệ có sự kết hợp giữa hai hoặc ba tác nhân oxi hóa (kể cả các hệ Fenton) phù hợp với mô hình động học giả bậc nhất (mô hình C) đã được thiết lập cho trường hợp oxi hóa phân hủy các chất hữu cơ bằng gốc 'OH (phương trình 1) [9].

Dựa trên cơ sở các đồ thị  $-\ln(C/C_0)$  - t đã tính được hằng số tốc độ biểu kiến giả bậc nhất  $k'_{NAs}$  ứng với các hệ AO của NAs (hình 5).



Hình 5. Hằng số tốc độ biểu kiến k'<sub>NAs</sub> ứng với các hệ oxi hóa nâng cao khác nhau của NAs

Từ hình 5 ta nhận thấy, sự biến đổi hằng sô tốc độ k'<sub>NAs</sub> trong các hệ AO của NAs phụ thuộc vào thành phân tác nhân oxi hóa trong các hệ đó. Hằng số này biến đổi theo quy luật chung là tăng dần theo dãy:

 $\begin{array}{rcl} NAs/EO & \rightarrow & NAs/EO-H_2O_2 & \rightarrow \\ NAs/Fenton & \rightarrow & NAs/UV-H_2O_2 & \rightarrow \\ NAs/EO-UV & \rightarrow & NAs/EO-H_2O_2-UV & \rightarrow \\ NAs/UV-Fenton. \end{array}$ 

Nói cách khác  $k'_{NAs}$  của hệ AO có một tác nhân oxi hóa oxi hóa luôn thấp hơn  $k'_{NAs}$  của hệ có 2 và 3 tác nhân oxi hóa trong đó hệ nào có khả năng tạo hàm lương cao gốc OH thì hê đó luôn có giá trị k'<sub>NAs</sub> cao. Thí dụ, trong hệ NAs/EO thì  $k'_{NAs}$  có giá trị thấp vì NAs bị phân hủy chỉ bằng lượng nhỏ 'OH được tạo ra từ nguồn là quá trình điện phân trên anot trong khi đó k'<sub>NAs</sub> của các hệ NAs/EO-H2O2, NAs/EO-UV lại có giá trị cao hơn vì ngoài lượng 'OH được sinh ra từ nguồn trên còn có thêm tác động của lượng lớn H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> được bổ sung vào dung dịch (hệ NAs/EO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Giá trị  $k'_{NAs}$  của hệ NAs/EO-UV cao hơn  $k'_{NAs}$  của hệ NAs/EO và NAs/EO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vì trong hệ này 'OH được tạo ra từ 2 nguồn là phản ứng trên anot và phản ứng quang phân  $H_2O_2$  được sinh ra từ phản ứng khử oxi hòa tan trong dung dịch. Giá trị  $k'_{NAs}$  của hệ NAs/EO cũng thấp hơn so với hệ NAs/UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hoặc NAs/EO-UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vì trong 2 hệ này

<sup>•</sup>OH đều được sinh ra từ phản ứng quang phân  $H_2O_2$  bằng UV. Đặc biệt hàm lượng <sup>•</sup>OH được sinh ra trong hệ NAs/UV-Fenton là cao hơn đáng kể so với hệ NAs/Fenton và cả hệ NAs/EO-UV- $H_2O_2$ . Nguyên nhân là do trong hệ này nhờ phản ứng quang phân  $H_2O_2$  và tái sinh liên tục chất xúc tác Fe<sup>2+</sup> dưới tác động của UV cho nên hàm lượng <sup>•</sup>OH luôn cao và được giữ ổn định trong suốt quá trình phản ứng. Đây chính là điểm khác biệt cơ bản giữa hệ NAs/Fenton và NAs/UV-Fenton.

Kết quả khảo sát còn cho thấy giá tri  $k'_{NAs}$  ứng với các hệ AO của NAs cũng thay đổi phụ thuộc vào cấu tạo của các hợp chất NAs. Hằng số k' giảm dần theo dãy: Tetryl >RDX > HMX. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể liên hệ với sự khác nhau về cấu tao và tính chất của các hợp chất nitramin. Xét về cấu tao thì tetryl là một hợp chất chứa vòng thơm do đó phải có độ bền hoá học kém hơn RDX, HMX. Hoạt tính của nhóm thể ái điện tử (SE) các chất thơm thường phụ thuộc vào xu hướng của nhóm hút hay đẩy electron. Với nhóm đẩy electron (ví dụ -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -OH, -Br, -Cl, -NCH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>...) sẽ hoạt hoá vòng thom còn nhóm hút electron (ví du -NO<sub>2</sub>, -COOH, -NH<sub>3</sub>, -CN...) sẽ phản hoạt hoá vòng thơm. Các nitramin vòng (thí dụ, RDX, HMX) không có trạng thái giàu electron như vòng benzen của nitro thơm. Do đó việc thể SE của các

chất này không dễ dàng xảy ra. Điều này đã chỉ ra tại sao các hợp chất nitro thơm có hiệu quả phân huỷ lớn hơn đáng kể so với các hợp chất nitramin vòng [1,10].

Từ kết quả khảo sát về đặc điểm động học phản ứng phân hủy NAs trong một số hệ AO khác nhau đã cho phép đi đến kết luận là có thể chọn thông số động học là hằng số tốc độ biểu kiến giả bậc nhất *k'<sub>NAs</sub>* làm cơ sở để lựa chọn các hệ AO có khả năng ứng dụng để xử lý hiệu quả các hợp chất NAs khi các hợp chất này cùng có mặt trong dung dịch. Hệ nào có giá trị  $k'_{NAs}$  càng cao thì hiệu quả xử lý các hợp chất NAs càng lớn. Thí dụ, các hệ có giá trị  $k'_{NAs}$  cao như NAs/Fenton-UV, NAs/EO-UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hình 5) đều có khả năng phân hủy nhanh không chỉ Tetryl mà cả RDX và HMX, trong khi đó hệ NAs/EO lại chỉ có khả năng phân hủy nhanh Tetryl còn với RDX và HMX thì tốc độ chuyển hóa lại rất chậm (bảng 1 và 2).

Bảng 1. Kết quả xử lý nguồn nước nhiễm đồng thời tetryl và RDX bằng tác nhân UV-Fenton (Điều kiện: pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=7,25 mM, Fe<sup>2+</sup>=0,675 mM, T=25°C, C<sub>Tet</sub>=35,24 mg/l, C<sub>RDX</sub>=22,78 mg/l), đèn UV công suất 15 W bước sóng 254 nm

	Hệ NAs/UV-Fenton				Hệ điện hóa (EO)	
<b>Thời gian</b> , phút	Tetryl		RDX		Tetryl	RDX
	C <sub>Tet</sub> , mg/l	η, %	C <sub>RDX</sub> , mg/l	η, %	η, %	η, %
0	35,24	0	22,78	0	0	0
10	17,24	51,08	11,49	49,56	9,36	1,45
20	4,45	87,37	4,36	80,86	20,09	4,08
30	0	100	1,02	95,52	27,33	5,44
60			0	100	36,32	7,15

Bảng 2. Kết quả xử lý nguồn nước bị nhiễm đồng thời RDX và HMX bằng tác nhân UV- Fenton. (Điều kiện: pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=7,25 mM, Fe<sup>2+</sup>=0,675 mM, T=25 °C, C<sub>RDX</sub>=22,78 mg/l, C<sub>HMX</sub>=4,76 mg/l) đèn UV công suất 15 W bước sóng 254 nm

	Hệ NAs/UV-Fenton				Hệ điện hóa (EO)	
Thời gian,	НМХ		RDX		HMX	RDX
phút	C <sub>HMX</sub> , mg/l	η, %	C <sub>RDX</sub> , mg/l	η, %	η, %	η, %
0	4,76	0	21,58	0	0	0
10	2,65	44,33	11,12	48,47	1,47	2,78

	Hệ NAs/UV-Fenton				Hệ điện hóa (EO)	
Thời gian,	НМХ		RDX		HMX	RDX
phút	C <sub>HMX</sub> ,	n %	C <sub>RDX</sub> ,	n %	n %	n %
	mg/l	1, 70	mg/l	1, 70	1, 70	η, 70
20	1,68	64,71	3,76	82,58	3,99	5,51
30	0,78	83,61	0,89	95,88	5,88	7,60
60	0	100	0	100	7,35	9,27

Từ bảng 1 và 2 ta nhận thấy, khả năng chuyển hóa đồng thời các hợp chất NAs bằng tác nhân UV-Fenton là rất tốt. Sau 60 phút có thể loại bỏ hoàn toàn các hợp chất NAs trong dung dịch, còn đối với các giải pháp khác như EO thì hiệu suất chuyển hóa (η) thấp hơn đáng kể.

4. KÊT LUÂN

Từ các kết quả nghiên cứu trên có thể rút ra một số kết luận sau:

Động học quá trình chuyển hóa các hợp chất NAs trong các hệ phản ứng có sự tham gia của gốc 'OH, điều này đều tuân theo mô hình động học giả bậc nhất đã được thiết lập với gốc 'OH. Hệ nào có khả năng sinh ra lượng gốc 'OH càng lớn thì hằng số tốc độ biểu kiến giả bậc nhất k' và khả năng chuyển hóa NAs càng cao. Chính vì vậy có thể lấy thông số động học k' làm cơ sở để lựa chọn các hệ oxi hóa nâng cao có khả năng ứng dụng hiệu quả để xử lý các hợp chất NAs khi chúng cùng bị ô nhiễm trong môi trường nước.

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.07-2014.25.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

 Lê Trọng Thiếp (2002), Hóa học và độ bền của vật liệu nổ, Nxb Quân đội Nhân dân.

- 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.
- Nguyễn Hải Bằng (2011), Nghiên cứu đặc điểm quá trình hấp phụ của các chất nổ nhóm nitramin trong môi trường nước và ứng dụng trong xử lý môi trường, Luận án TS, Viện KH-CNQS.
- 4. Đỗ Ngọc Khuê, Đỗ Bình Minh, Nguyễn Hải Bằng, Tô Văn Thiệp, Vũ Quang Bách (2010), Nghiên cứu khả năng sử dụng phương pháp điện phân để xử lý làm sạch nguồn nước bị nhiễm thuốc nổ Tetryl, Tạp chí Phân tích hóa, lý và sinh học, tr.119-127, T.15.

- 5. Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Hải Bằng, Đỗ Bình Minh, Tô Văn Thiệp, Vũ Quang Bách (2010), Ứng dụng phương pháp HPLC để đánh giá hiệu quả phân hủy điện hoá thuốc nổ Hexogen nhiễm trong nước thải, Tạp chí Phân tích Hoá, lý và sinh học, tr.127-132, T.15.
- 6. Vũ Quang Bách, Đỗ Bình Minh, Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Hải Bằng, Vũ Đức Lợi (2013), Nghiên cứu khả năng nâng cao hiệu quả phân huỷ điện hoá thuốc nổ 2,4,6trinitrophenyl-N-metylnitramin nhiễm trong môi trường nước bằng một số tác nhân oxi hoá nâng cao, Tạp chí Phân tích hoá, lý và sinh học, tr.37-43, T.18.
- 7. Vũ Quang Bách, Đỗ Bình Minh, Đỗ Ngọc Khuê (2012), Khả năng sử dụng phương pháp điện phân và một số tác nhân oxi hoá để phân huỷ đồng thời hexogen và tetryl nhiễm trong môi trường nước, Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự, tr.72-81, số 21.

- 8. D.N. Khue, T.D. Lam, N.V. Chat, V.Q. Bach, D.B. Minh, V. D. Loi, N. Van Anh (2014), Sumultaneous degradation of 2,4,6-trinitrophenyl-N-metylnitramine (tetryl) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5 (RDX) triazine in polluted wastewater Using Some Advanced Oxidation Processes, Journal of Industrial and Engineering Chemitry 20 pp.1468–1475.
- Kyung Duk Zoh, Michael K. Stenstrom (2002), Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) end octahydro-1,3,5,7tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX), Water Research, pp 1331-1341, Vol.36.
- 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.