

PHÂN HỦY 2,4,6-TRINITROTOLUEN (TNT) TRONG CHẤT THẢI RẮN BẰNG SẮT KIM LOẠI

Đến Tòa soạn 28-12-2007

PHẠM MẠNH THẢO

Học viện Kỹ thuật quân sự

SUMMARY

Contaminated solid waste at munition factories is a serious problem since it contains 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), a nitroaromatic compound toxic to human health as well as to aquatic and terrestrial life. Our objective was to determine if zero-valent iron (Fe^0) associated with H_2O_2 could be used to degrade 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in slurries of the solid waste and water. The results show that sequential treatments of a TNT-contaminated solid waste ($277 \text{ mg TNT kg}^{-1}$) with Fe^0 (1% w/w) within 6 hours followed by H_2O_2 (0.5% v/v) within 8 hours completely destroyed TNT and its highly toxic anilinic intermediates. The optimal performance of Fe^0 powder was obtained when the reagent was added in four increments rather than in a single dose. Our observations also indicate that ion Cl^- improved the performance of the reduction of TNT by Fe^0 .

I - GIỚI THIỆU

Các loại chất nổ có năng lượng cao như 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), cyclotrimetylen-trinitramin (RDX) gọi chung là các nitro thơm, là những chất độc và có khả năng gây ung thư [4]. Đây là những chất được Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (US EPA) liệt vào danh sách các chất ô nhiễm hàng đầu. Việc sản xuất, tàng trữ và sử dụng rộng rãi các chất trên gây tình trạng ô nhiễm không khí, đất và nguồn nước ở nhiều nơi trên thế giới [2, 3].

Ở Việt Nam cùng với sự phát triển của ngành công nghiệp quốc phòng (CNQP) nói chung và sự phát triển của các cơ sở, nhà máy sản xuất, gia công vật liệu nổ nói riêng, nguy cơ gây ô nhiễm môi trường bởi các loại chất thải công nghiệp khác nhau trong đó có các hoá chất có tính nổ, cháy ngày càng gia tăng [1]. Trong số các chất nổ có độc tính cao kể trên, 2,4,6-trinitrotoluen là chất có nguy cơ gây ô nhiễm cao nhất do đây là thành phần chủ yếu trong

nhiều loại chất nổ đang được sản xuất hiện nay. Nước thải từ các cơ sở sản xuất thuốc phóng thuốc nổ đều chứa một hàm lượng nào đó các chất trên và là nguyên nhân gây ô nhiễm đất, nguồn nước ngầm, ảnh hưởng không nhỏ đến sự sống của con người và các sinh vật sinh sống gần các cơ sở trên [1].

Vấn đề xử lý các chất thải chứa thuốc phóng, thuốc nổ để giảm thiểu ô nhiễm môi trường tại các cơ sở công nghiệp quốc phòng mới được quan tâm đến gần đây và bước đầu quan tâm đến xử lý nước thải. Việc xử lý chất thải rắn bị nhiễm các hoá chất có tính nổ, cháy từ các nhà máy quốc phòng hiện nay chủ yếu là dùng phương pháp đốt [1]. Phương pháp này đòi hỏi chi phí cao và gây ra mối quan ngại về ô nhiễm do khí sinh ra từ lò đốt [3]. Ngoài ra với đối tượng là thuốc nổ thuốc phóng thì phải tính đến các yêu cầu nghiêm ngặt về tính an toàn của công nghệ này. Chính vì vậy trong quá trình tìm kiếm các công nghệ thích hợp để xử lý chất thải sinh hoạt và loại chất thải rắn vừa nguy hiểm

vừa độc hại như TNT, người ta rất chú ý đến các giải pháp công nghệ giá thành hạ trong đó có các giải pháp sử dụng các chế phẩm hoá học, sinh học và hoá sinh để vừa khử tính nổ vừa phân huỷ được các chất nổ đến các sản phẩm không độc hoặc ít độc hơn với môi trường [2].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu phân huỷ TNT trong chất thải rắn từ các cơ sở công nghiệp quốc phòng bằng phương pháp hóa học sử dụng sắt hóa trị không và tác nhân oxy hóa H_2O_2 .

II - THỰC NGHIỆM

1. Thiết bị và hóa chất

Để phân tích hàm lượng TNT và các nhận dạng sản phẩm phân huỷ đã sử dụng phương pháp Jenkin trên máy quang phổ kế UV-Vis Carry 100 (USA), phương pháp 8330-EPA trên máy HPLC 1050 HP với detector UV, và thiết bị LC-MSD-Trap-SL-Agilent (USA). Hóa chất được sử dụng là các hóa chất tinh khiết phân tích: izobutylmetylketon, dicyclohexylamin, xetylpiridini, các dung môi tinh khiết sắc ký: axetonitrin, axeton, etanol của hãng Merck (CHLB Đức).

Các hóa chất tinh khiết: NaOH, HCl, H_2O_2 , C_2H_5OH , H_2SO_4 , Fe bột ($0,01 \text{ m}^2 \text{ gam}^{-1}$), HNO_3 của Trung Quốc.

2. Phương pháp thực nghiệm

Đối tượng nghiên cứu là chất thải rắn tại nhà máy ZX thuộc Tổng cục Công nghiệp quốc phòng, gồm các loại giẻ lau, bao bì, mùn cưa, rác, đất, cát... có chứa TNT với hàm lượng bằng 277 mg kg^{-1} .

Chất thải rắn (rác và các loại bao bì) được cắt nhỏ với kích thước 0,3 - 0,5 cm, cho vào thùng, thêm vào đó khối lượng nước tỷ lệ 1:1 (đủ để được hỗn hợp như vữa). Khuấy trộn và ngâm hỗn hợp trong nước để sử dụng cho nghiên cứu.

Những lượng khác nhau của bột Fe^0 (5%, 2%, 1%, 0,50%, 0,10% so với chất thải rắn theo khối lượng) được khuấy trộn trong cốc thủy tinh với hỗn hợp vữa của chất thải rắn ở nhiệt độ $30^\circ C$. Lượng bột sắt được đưa vào hỗn hợp theo

1 liều duy nhất hoặc được chia thành 4 liều nhỏ và đưa vào hỗn hợp sau những khoảng thời gian 1 giờ. Sử dụng dung dịch HCl 1% và NaOH 1% để điều chỉnh pH dung dịch về giá trị pH đã định.

H_2O_2 với các hàm lượng đã định trước được đưa vào hỗn hợp sau những khoảng thời gian khác nhau sau khi lượng bột sắt đã được đưa hết vào hỗn hợp.

Dùng phổ LC/MS để nhận dạng các sản phẩm được tiến hành trước khi cho H_2O_2 và sau khi kết thúc thí nghiệm.

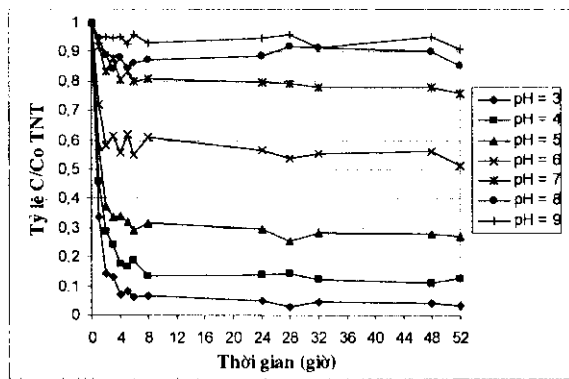
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của pH

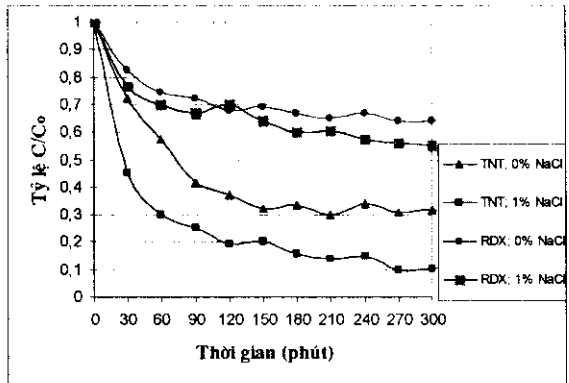
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình khử TNT ở $25^\circ C$ được đưa ra trên hình 1. Ở $pH \geq 7$ hiệu quả khử rất thấp. Khi pH càng nhỏ hiệu quả càng cao và quá trình khử xảy ra càng nhanh. Tuy nhiên nếu pH thấp hơn 3, sự oxy hóa sắt bởi axit xảy ra rất mạnh làm giảm hiệu quả khử TNT đồng thời làm tăng nhanh pH. Do đó nếu quá pH thấp sẽ gây tổn hóa chất. pH bằng 4 và 5 cho hiệu quả xử lý TNT khá tốt đối với TNT.

Có thể thấy rõ trên đồ thị, nồng độ TNT chỉ giảm mạnh trong khoảng thời gian đầu phản ứng (trong 30 - 45 phút đầu) sau đó giảm rất ít, do bề mặt sắt kim loại bị thụ động hóa nên hạn chế tác dụng của nó. Sự thụ động hóa bề mặt sắt gây ra do sự tạo thành lớp oxit và do sự hấp phụ của các sản phẩm khử của TNT [2 - 4]. Mặt khác, theo thời gian pH của dung dịch tăng lên do Fe khử H^+ trong dung dịch. Việc đưa thêm NaCl có thể phần nào khắc phục hiện tượng này. Kết quả thử nghiệm tác dụng của NaCl (1% theo khối lượng) ở $pH = 5$ được trình bày trong hình 2.

Trên hình 2 ta thấy việc đưa thêm NaCl với lượng 1% đã làm tăng hiệu suất quá trình khử lên đáng kể. Khi không có NaCl, sau 4 giờ nồng độ TNT chỉ giảm xuống 3 lần so với ban đầu, còn khi có thêm NaCl nồng độ TNT giảm xuống 6 lần. Ion Cl^- hoạt hóa được bề mặt sắt kim loại nên hiệu quả khử cao hơn.



Hình 1: Ảnh hưởng của pH đến quá trình khử TNT

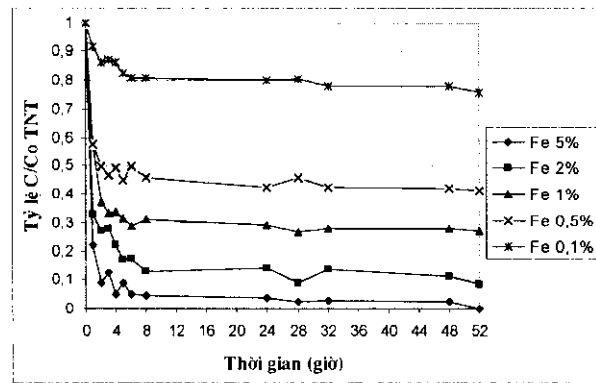


Hình 2: Ảnh hưởng của ion Cl⁻ trong hỗn hợp khử TNT bằng Fe (1%) ở pH = 5

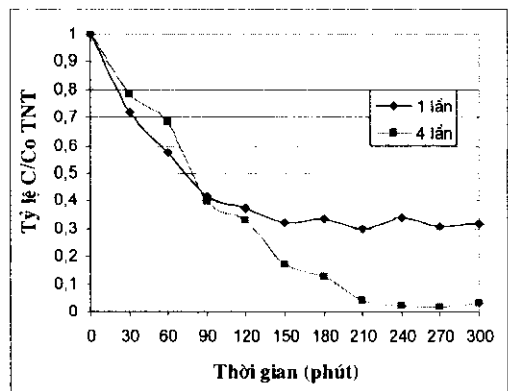
2. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng bột sắt và khối lượng chất thải

Kết quả thử nghiệm ở 25°C với các tỷ lệ khối lượng bột sắt và khối lượng chất thải rắn khô tương ứng là 5%; 2%, 1%; 0,50%; 0,10%; 0,01% được trình bày trên hình 3. Tỷ lệ bột sắt càng cao thì hiệu quả xử lý càng cao. Tuy nhiên nếu sử

dụng tỷ lệ bột sắt cao trong thực tế sẽ gây lãng phí và ô nhiễm thứ cấp do lượng sắt dư và mất mỹ quan môi trường do màu vàng của sắt (III). Tỷ lệ bột sắt cao cũng sẽ làm cho pH tăng lên nhanh chóng và do đó lại làm giảm hiệu suất khử. Với tỷ lệ 1% bột sắt (đưa vào 1 lần), nồng độ TNT sẽ giảm chỉ còn 1/3 sau 4 giờ ở pH bằng 5.



Hình 3: Ảnh hưởng hàm lượng bột sắt khi khử TNT ở pH = 5



Hình 4: Hiệu quả khử TNT ở pH = 5 tăng khi bột sắt được đưa vào thành 4 lần

Tuy nhiên hiệu quả sẽ tăng đáng kể nếu lượng bột sắt không đưa vào một lần ngay từ đầu mà chia thành lượng nhỏ và đưa vào hỗn hợp sau những khoảng thời gian nhất định. Hình 4 cho thấy với cùng một lượng bột sắt là 1% so với khối lượng chất thải nếu đưa vào một lần thì sau 240 phút nồng độ TNT chỉ giảm đi 3 lần, còn nếu lượng bột sắt đó được chia thành 4 phần

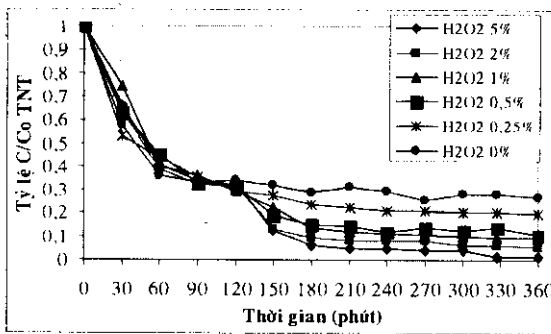
bằng nhau và đưa vào hỗn hợp ở các thời điểm $t = 0; 60; 120$ và 180 phút thì nồng độ TNT giảm 20 lần sau 240 phút. Hàm lượng TNT ban đầu trong chất thải rắn bằng 277 mg.kg^{-1} , sau khi xử lý như trên chỉ còn 5 mg.kg^{-1} , thấp hơn tiêu chuẩn cho phép của TNT trong đất do US EPA đưa ra ($17,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ [2]). Một điều cần lưu ý là pH dung dịch tăng theo thời gian, do vậy để

đảm bảo hiệu quả khử cao cần luôn kiểm tra và điều chỉnh pH về giá trị tối ưu bằng 5.

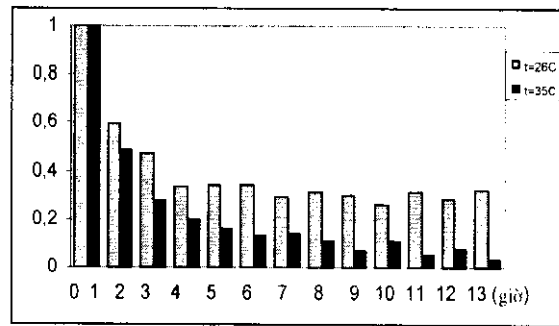
3. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂

Sau giai đoạn khử bởi Fe⁰, TNT bị chuyển hóa thành các hợp chất trung gian như các amin, nitrozo, hydroxyl và các axit hữu cơ... Những chất này dễ bị oxi hóa tạo ra các chất vô cơ không độc [2, 4, 5]. Quá trình oxi hóa này có thể xảy ra nhờ tác nhân oxi hóa như H₂O₂. Thời gian và hiệu suất quá trình oxi hóa phụ thuộc nhiều vào nồng độ H₂O₂. Hình 5 mô tả ảnh hưởng của H₂O₂ đến quá trình phân hủy TNT. Sắt bột với hàm lượng 1% về khối lượng (được đưa vào trong 1 liều duy nhất) được khuấy trộn với hỗn hợp vữa của chất thải rắn và nước. Sau 3 giờ H₂O₂ được đưa vào với các nồng độ: 0,25%; 0,5%; 1%; 2%; và 5% theo thể tích. Khi có mặt

H₂O₂ hiệu suất phân hủy TNT cao hơn. Nồng độ H₂O₂ càng cao thì hiệu quả phân hủy càng lớn. Tuy nhiên nếu dùng nồng độ H₂O₂ quá lớn gây lãng phí hóa chất. Hàm lượng sắt bột là 1% theo khối lượng và H₂O₂ 0,5% theo thể tích có phân hủy được 90% TNT ban đầu sau 6 giờ. Trong khi đó nếu không có H₂O₂ thì với tỷ lệ bột sắt 1% về khối lượng (được đưa vào trong 1 liều duy nhất) sau 6 giờ cũng chỉ phân hủy được 70% TNT ban đầu. Sự tiếp tục giảm nồng độ TNT khi đưa thêm H₂O₂ vào là do quá trình khử TNT bằng Fe⁰ tạo ra các sản phẩm amin và Fe(II), việc đưa H₂O₂ vào sẽ tạo ra phản ứng Fenton oxi hóa các sản phẩm amin hấp phụ trên bề mặt sắt làm tăng hiệu suất phản ứng khử đồng thời chuyển các sản phẩm trung gian này thành các chất vô cơ đơn giản [3].



Hình 5: Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ (pH = 5 và tỷ lệ bột sắt là 1%)



Hình 6: Ảnh hưởng của nhiệt độ (pH = 5; tỷ lệ bột sắt 1%)

4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ có ảnh hưởng rõ rệt đến quá trình phân hủy TNT bằng phương pháp hóa học. Đã khảo sát hiệu suất phân hủy TNT bằng bột sắt kim loại 1% theo khối lượng và nồng độ H₂O₂ 0,25% ở hai nhiệt độ khác nhau là 26°C và 35°C. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ 35°C thời gian bán hủy của TNT chỉ bằng một nửa so với ở 26°C, còn sau 4 giờ ở 35°C nồng độ TNT giảm 15 lần trong khi ở 25°C thì chỉ giảm 3,3 lần (hình 6). Điều này là do tốc độ khuếch tán tăng và độ tan cao hơn của TNT cũng như động học phản ứng nhanh hơn ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên trong thực tế việc xử lý chất thải ở nhiệt độ cao sẽ phức tạp về thiết bị và tiêu tốn năng lượng.

5. Nhận dạng sản phẩm phân hủy

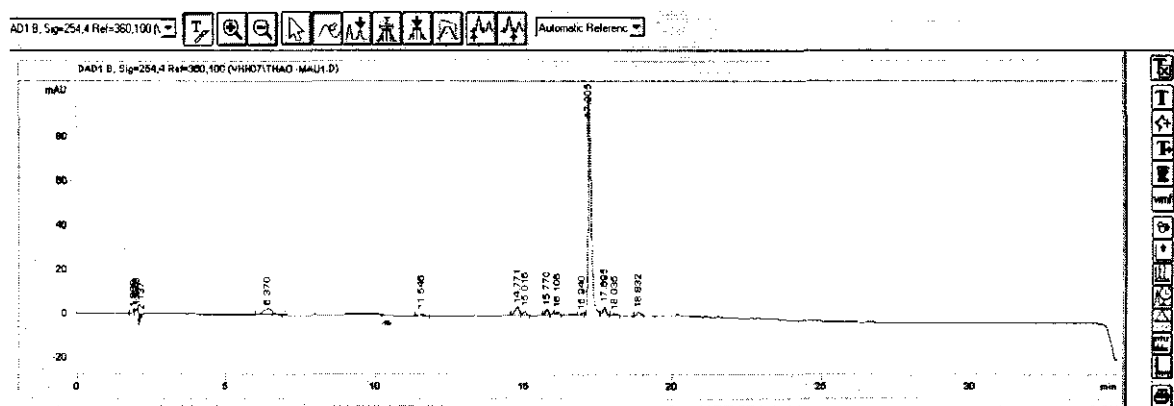
Phổ LC – MS của mẫu sau khi khử bằng bột sắt với tỷ lệ 1% về khối lượng (chia thành 4 liều nhỏ) và NaCl 1% trong thời gian 4 giờ ở pH = 5 được trình bày trong hình 7.

Trên phổ đồ hình 7 thấy có pic lớn nhất với thời gian lưu là 17,2 phút. Phân tích pic này (hình 8) thấy đó chủ yếu là là các mảnh có tỷ số m/z bằng 180 (có thể là DNT – dinitrotoluen), 167 (DNB – dinitrobenzen) và một số các mảnh khác với hàm lượng thấp hơn.

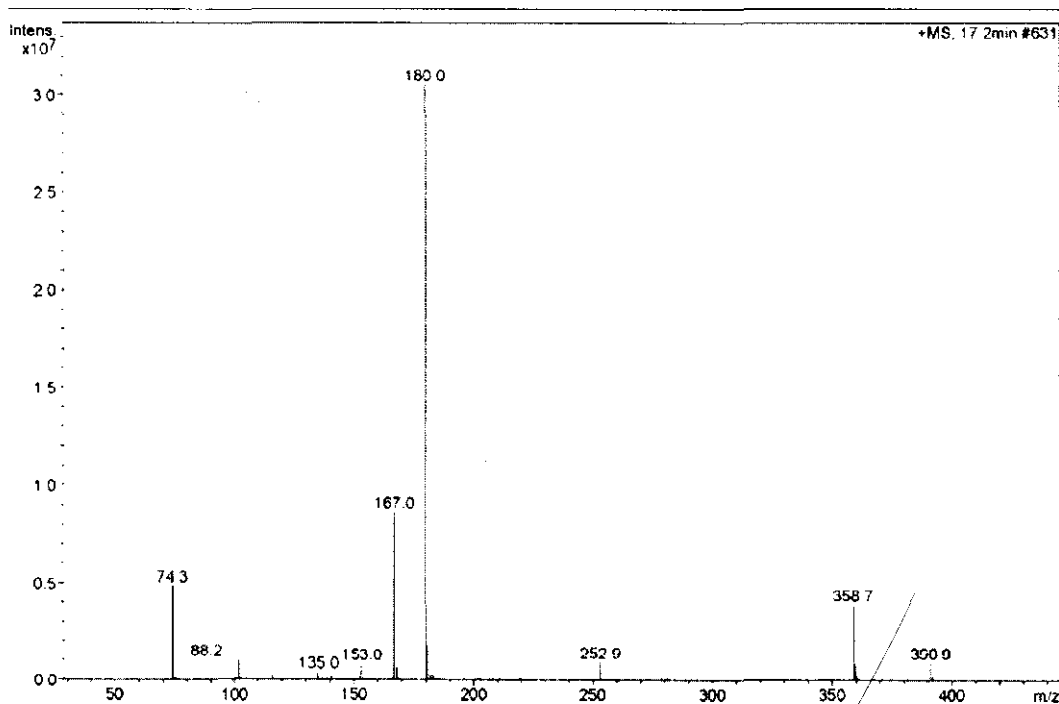
Kết quả phân tích trên chứng tỏ rằng trong quá trình khử bằng bột sắt, TNT trong chất thải rắn đã bị chuyển hóa dần thành các sản phẩm mono-, di-, và triaminotoluen. Các sản phẩm

này cũng có độc tính cao. Mặc dù các chất này dễ bị phân hủy hơn TNT trong môi trường tự nhiên nhờ các vi sinh vật hiếu khí [2], nhưng một phương pháp xử lý triệt để cần phải đảm bảo đưa trả lại môi trường các sản phẩm không

độc hại. Vì vậy quy trình xử lý ô nhiễm TNT cần phải có hai giai đoạn liên tiếp: khử TNT bằng Fe^0 và sau đó oxy hóa các sản phẩm khử thành những chất không độc.

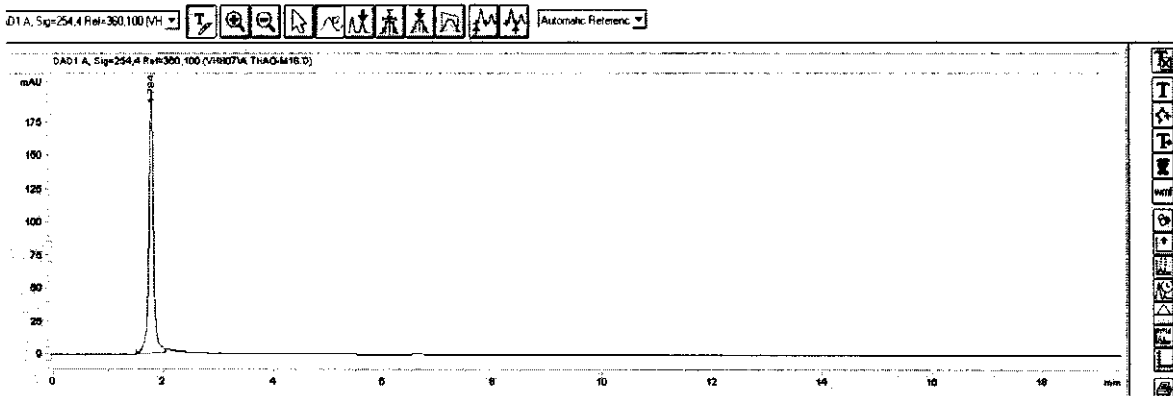


Hình 7: Phổ LC-MS của các sản phẩm khử TNT bằng bột sắt (1%) ở pH = 5 trong thời gian 4 giờ



Hình 8: Một số sản phẩm chính sau khi khử TNT bằng bột sắt (1%) ở pH = 5 sau thời gian 4 giờ (thời gian lưu 17,2 phút)

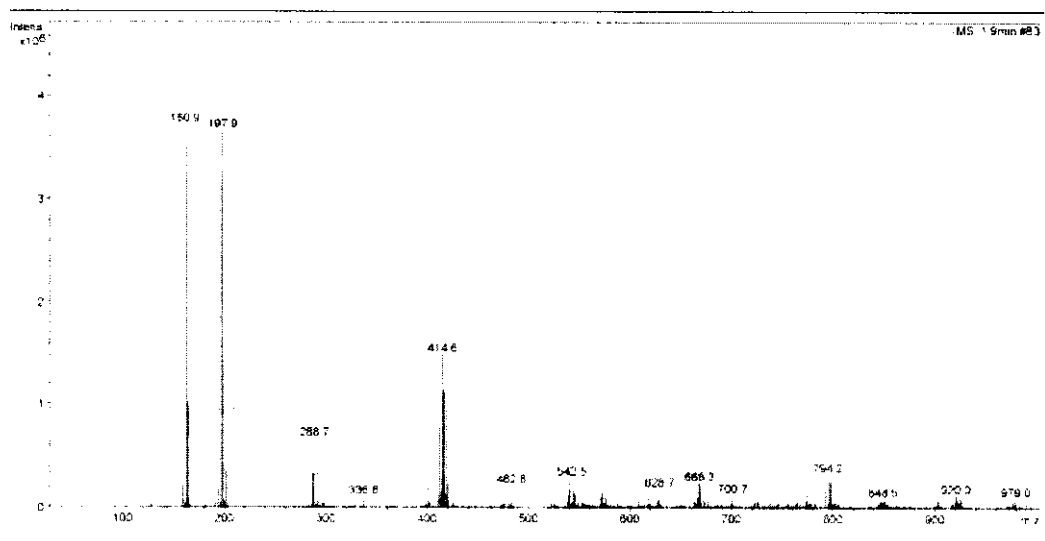
Sau khi khử bằng bột sắt (1%) ở pH = 5 với thời gian 4 giờ hỗn hợp được oxy hóa bằng H_2O_2 0,25% trong 4 giờ, dung dịch chiết của mẫu được phân tích LC-MS, kết quả được trình bày trong hình 9 và 10.



Hình 9: Phổ LC-MS của các sản phẩm khử TNT bằng bột sắt (1%) ở pH = 5 với thời gian 4 giờ, sau đó hỗn hợp được oxi hóa bằng H₂O₂ 0,25% trong 4 giờ

Phổ LC-MS hình 9 cho thấy chỉ có một pic hấp thụ bước sóng 254,4 nm xuất hiện với thời gian lưu 1,8 phút. Đây là phổ hấp thụ của các hợp chất hữu cơ có vòng thơm. Phân tích pic này (hình 10) cho thấy xuất hiện các mảnh với

tỷ số m/z bằng 160, 288, 414, 542, 668, 794 có quy luật là cách đều nhau một giá trị bằng 126 – 128, chứng tỏ đây là các mảnh vỡ của polyme ngưng tụ từ các amin thơm, sản phẩm của quá trình khử TNT.



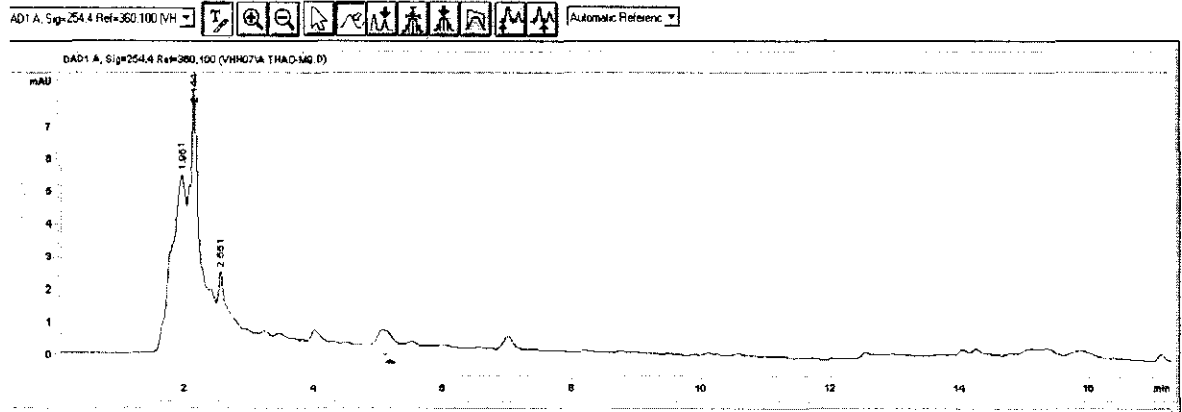
Hình 10: Các sản phẩm khử TNT bằng bột sắt (1%) ở pH = 5 với thời gian 4 giờ, sau đó hỗn hợp được oxi hóa bằng H₂O₂ 0,25% trong 4 giờ

Hình 11 là phổ LC-MS của các dung dịch sau khi khử bằng Fe⁰ 1% (chia thành 4 liều nhỏ) và NaCl 1% trong 6 giờ và oxi hóa bằng H₂O₂ nồng độ 0,5% và thời gian oxi hóa là 8 giờ. Trên

phổ đồ không còn thấy các sản phẩm có vòng thơm nữa chứng tỏ các sản phẩm trung gian độc hại đã bị chuyển hóa hết. Sự hấp thụ sóng UV ở thời gian lưu từ 2 đến 2,55 phút không phải là

của hợp chất hữu cơ có nối đôi liên hợp mà chỉ là nối đôi riêng lẻ của một mạch các bon nào đó hoặc của liên kết C=O. Như vậy với thời gian khử bằng Fe^0 1% trong 6 giờ và oxi hóa bằng

H_2O_2 0,5% trong 8 giờ, quá trình phân hủy TNT thành các sản phẩm không độc hại đã được thực hiện hoàn toàn.



Hình 11: Phổ LC-MS của các sản phẩm khử TNT bằng Fe^0 1% (w/w, chia thành 4 liều nhỏ) ở pH = 5 với thời gian 6 giờ, sau đó hỗn hợp được oxi hóa bằng H_2O_2 0,5% (v/v) trong 8 giờ

IV - KẾT LUẬN

TNT dễ bị khử bởi sắt hóa trị không trong môi trường axit tạo thành các sản phẩm hấp phụ trên bề mặt sắt kim loại. Trong hỗn hợp bùn nhão TNT bị phân hủy nhanh hơn ở nhiệt độ 35°C so với ở 26°C. NaCl với hàm lượng 1% về khối lượng có tác dụng hoạt hóa bề mặt sắt và làm tăng rõ rệt hiệu suất quá trình khử TNT bằng Fe^0 . Việc sử dụng Fe^0 khử TNT để làm giảm nồng độ của nó trong môi trường xuống dưới mức cho phép không có nghĩa là đã giải quyết được vấn đề ô nhiễm của môi trường vì các sản phẩm khử của TNT vẫn còn tính độc. Do vậy sau khi khử TNT về các sản phẩm trung gian kém bền hơn cần phải oxi hóa các sản phẩm này về các chất vô cơ hoặc các chất hữu cơ không độc hại. Tác nhân oxi hóa có thể là H_2O_2 . Theo các quan sát của chúng tôi, ở 25°C chất thải rắn có hàm lượng TNT 277 mg.kg⁻¹ được xử lý trước hết bằng Fe^0 tỷ lệ 1% về khối lượng, được chia thành bốn liều nhỏ, cách nhau 1 giờ ở pH = 5 và NaCl 1% trong thời gian 6 giờ, sau đó oxi hóa bằng H_2O_2 0,5% trong 8 giờ đảm bảo không còn các sản phẩm có vòng thơm và có thể đưa trở lại môi trường.

Lời cảm ơn: Tác giả xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp tại Bộ môn Hóa-Học viện Kỹ thuật quân sự và Phân viện Công nghệ mới và Bảo vệ môi trường-Trung tâm KHKT & CNQS đã nhiệt tình giúp đỡ trong quá trình nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Ngọc Khuê và cộng sự. Báo cáo tổng kết nhiệm vụ CNSH, Cục KHCN&MT-BQP (2006).
2. L. S. Hundal, J. Singh, E. L. Bier, P. J. Shea, S. D. Comfort and W. L. Powers. Environmental Pollution, Vol. 97, No. 1, 2, 55 - 64 (1997).
3. M. Arienzo. Chemosphere 40, 441 - 448 (2000).
4. Rafael Hernandez. Integration of Zero-Valent Metals and Chemical Oxidation for the Destruction of 2,4,6 Trinitotoluene Within Aqueous Matrices, Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in Engineering, Mississippi State Uni., USA Dec. 2002.
5. Trantnyek and Abinas Agrawal. Environmental Science Technology, Vol. 30, No. 1, 153 - 160 (1996).