

NGHIÊN CỨU PHÂN HỦY ĐỒNG THỜI NG, PETN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG TÁC NHÂN QUANG FENTON

Đến tòa soạn 16 - 6 - 2015

Đào Duy Hưng, Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Văn Hoàng

Viện Công nghệ mới, Viện KH&CN quân sự

Đinh Ngọc Tấn

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

SUMMARY

STUDY DECOMPOSE CONCURRENT NG, PETN IN WATER ENVIRONMENT BY PHOTON FENTON AGENT

This paper introduces the results of research on decompose concurrent NG, PETN contamination in water by photosynthesis Fenton agent and compare the effectiveness decomposition NG, PETN with oxidizing agents other advanced. Survey results show that by the process of photosynthesis Fenton can decompose and NG, PETN with high performance. NG efficient decomposition, PETN with Fenton agent higher optical efficiency than the decomposition by the oxidizing agent other advanced. Fenton photosynthesis can fully apply to thoroughly treat NG, PETN sewage contamination in produce explosives.

Keywords: NG, PETN, H_2O_2 , UV- H_2O_2 ; Fenton, UV-Fenton.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nitroglycerin (NG), pentrit (PETN) là một trong các hợp chất hữu cơ có tính nổ đặc trưng cho nhóm thuốc nổ mạnh dạng este nitrat thường bị nhiễm trong nước thải ngành công nghệ 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 NG, PETN nhiễm trong nước thải đã có một số phương pháp khác nhau như hấp phụ, sử dụng thực vật bậc cao [2,3].

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 oxi hóa nâng cao AOPs (Advanced oxidation processes) trong đó có quá trình quang Fenton. Tuy nhiên các kết quả nghiên cứu khả năng phân hủy đồng thời NG, PETN bằng các quá trình quang Fenton trong môi trường nước hầu như chưa được nghiên cứu. Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu khả năng phân hủy NG, PETN bằng tác nhân quang Fenton đồng thời so sánh với một số tác nhân oxi hóa khác nhằm tìm

kiểm giải pháp thích hợp để ứng dụng các quá trình AOPs cho mục đích xử lý nguồn nước bị nhiễm các loại thuốc nổ nhóm este nitrat.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

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 sắc ký khí khối phổ GC/MS Agilent 6890 GC -5975MSD.
- 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 NG với nồng độ gốc là 0.228mg/l trong nước cất 2 lần.

Dung dịch PETN với nồng độ gốc là 0.032mg/l trong nước cất 2 lần.

Các dung môi có độ sạch dùng cho phân tích HPLC: axetonitryl, etanol, hexan, diclometan (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 , Na_2SO_4 khan có độ sạch phân tích (Merk).

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Phương pháp chuẩn bị hệ thiết bị quang Fenton.

Dung dịch cần xử lý được chứa trong bình thủy tinh và được bơm vào buồng phản ứng quang hoá bằng bơm định lượng, dung dịch sau đó lại được chảy tuần hoàn về bình thủy tinh ban đầu. Trong trường hợp này bơm định lượng được dùng để tuần hoàn liên tục dung dịch từ bình thủy tinh đến buồng phản ứng quang hóa và ngược

lại. Thiết bị này đã được đề cập trong tài liệu [1].

2.2.2 Phương pháp chuẩn bị dung dịch nghiên cứu

Dung dịch NG, PETN có nồng độ khác nhau được chuẩn bị bằng cách cân và hoà tan bằng nước cất 2 lần.

2.2.3 Phương pháp phân tích thành phần dung dịch nghiên cứu, đánh giá hiệu suất, tốc độ phân hủy

Việc phân tích định tính và định lượng xác định sự thay đổi nồng độ, hiệu suất phân hủy NG, PETN được thực hiện bằng thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao HP 1100 (Mỹ) sử dụng detector chuỗi (DAD).

Điều kiện đo xác định NG, PETN: cột sắc ký Hypersil C18 ($200 \times 4\text{mm}$), tỷ lệ pha động axetonitryl/nước = 70/30 (theo thể tích); tốc độ dòng: 1ml/phút ; áp suất: 110bar ; tín hiệu đo của NG ở bước sóng 215nm và của PETN ở 204nm .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của H_2O_2 đến hiệu suất phân hủy đồng thời NG, PETN bằng tác nhân UV-Fenton

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 trong thành phần tác nhân UV-Fenton tới sự biến đổi nồng độ (C, mM), hiệu suất (H, %) phân hủy NG, PETN được dẫn trong bảng 1.

Từ kết quả khảo sát nhận thấy dưới tác dụng của tác nhân quang Fenton, hiệu suất phân hủy NG, PETN tăng theo thời gian phản ứng. Khi tăng nồng độ H_2O_2 thì hiệu suất phân hủy có tăng lên.

Ở điều kiện phản ứng $40\text{mM } \text{H}_2\text{O}_2$; $0,8\text{mM } \text{Fe}^{2+}$; $\text{pH}=3$; $\text{UV}=254\text{nm}$ sau 60 phút phản ứng thì hầu như PETN đã bị phân hủy hoàn toàn, hiệu suất phân hủy PETN cao nhất đạt giá trị 100%, hiệu suất phân hủy NG đạt giá

trị trên 97%. Khi tăng nồng độ H_2O_2 trong hệ phản ứng UV-Fenton (tăng tỉ lệ nồng độ H_2O_2/Fe^{2+} tương ứng từ 12,5 lên 50) thì hiệu quả phân hủy NG, PETN tăng lên, tuy nhiên khi tăng nồng độ H_2O_2 lên 160mM (tỉ lệ nồng độ H_2O_2/Fe^{2+} là 200) thì hiệu quả phân hủy các chất này không tăng nữa mà có xu hướng giảm đi. Như vậy trong các điều kiện đã xét thì với tỉ lệ nồng độ H_2O_2/Fe^{2+} là 50 thì hiệu quả và tốc độ phân hủy đồng thời NG, PETN đạt giá trị cao nhất.

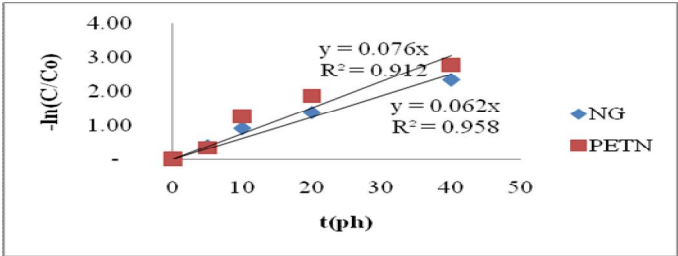
Từ các kết quả bảng 1 ta thiết lập đồ thị mối quan hệ $-\ln(C/C_0) - t$ (với C, C_0 là nồng độ của NG, PETN ở thời điểm t và thời điểm ban đầu, t là thời gian –ph) nhận thấy đồ thị biểu diễn quan hệ $-\ln(C/C_0) - t$ của NG và PETN vẫn có dạng đường thẳng đi qua gốc tọa độ (hình 1). Như vậy phản ứng phân hủy đồng thời NG, PETN trong dung dịch vẫn có dạng phản ứng giả bậc nhất. Phương trình động học phản ứng phân hủy NG và PETN trong trường hợp này được dẫn ra như bảng 2.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 tới sự biến đổi đồng thời nồng độ NG, PETN (C,mM), hiệu suất (H, %) phân hủy NG, PETN theo thời gian bằng tác nhân UV-Fenton.
($UV=254nm$; $Fe^{2+}=0.8mM$; $pH=3$)

Thời gian (ph)	Nồng độ $H_2O_2=10mM$				Nồng độ $H_2O_2=40mM$				Nồng độ $H_2O_2=160mM$			
	Phân hủy NG		Phân hủy PETN		Phân hủy NG		Phân hủy PETN		Phân hủy NG		Phân hủy PETN	
	C,mM	H(%)	C,mM	H(%)	C,mM	H(%)	C,mM	H(%)	C,mM	H(%)	C,mM	H(%)
0	0.228	-	0.032	-	0.228	-	0.032	-	0.228	-	0.032	-
5	0.178	21.93	0.026	18.75	0.153	32.89	0.023	28.13	0.145	36.40	0.025	21.88
10	0.142	37.72	0.018	43.75	0.091	60.09	0.009	71.88	0.115	49.56	0.011	65.63
20	0.115	49.56	0.011	65.63	0.057	75.00	0.005	84.38	0.071	68.86	0.005	84.38
40	0.086	62.28	0.004	87.50	0.022	90.35	0.002	93.75	0.035	84.65	0.003	90.63
60	0.047	79.39	-	100	0.005	97.81	-	100	0.015	93.42	0	100

Bảng 2. Phương trình động học phân hủy NG, PETN bằng tác nhân UV-Fenton

Tên chất	Dạng phương trình động học	Giá trị R^2
NG	$Y=0.062X$	0.958
PETN	$Y=0.076X$	0.912



Hình 1. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ $-\ln(C/C_0)- t$ của NG, PETN trong các hệ phản ứng NG, PETN/UV-Fenton ($pH=3$; nồng độ ban đầu NG =0,228mM; PETN=0,0332mM; $[Fe^{2+}]=0,8mM$; $[H_2O]=40mM$ $UV=254nm$)

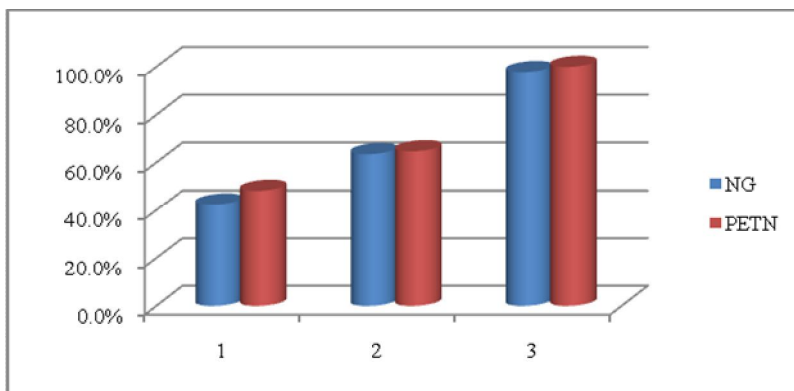
3.2. So sánh hiệu quả phân hủy đồng thời NG, PETN bằng tác nhân UV-Fenton và một số tác nhân oxi hóa khác

Từ kết quả dẫn ra ở bảng 1 nhận thấy khi ở điều kiện nồng độ ban đầu của $H_2O_2=40mM$; $Fe^{2+}=0,8mM$; $pH=3$; $UV=254nm$ thì hiệu quả phân hủy NG, PETN đạt giá trị cao nhất. Do đó trên cơ sở điều kiện này nhóm tác giả tiến hành so sánh hiệu quả phân hủy với các tác nhân oxi hóa nâng cao khác để củng cố thêm cơ sở lựa chọn phương pháp xử lý đồng thời

nước thải bị nhiễm các chất có tính nổ nhóm estenitrat.

Nghiên cứu tiến hành thí nghiệm so sánh hiệu quả phân hủy của đồng thời NG, PETN (ENs) giữa tác nhân UV-Fenton và Fenton, H_2O_2 -UV.

Kết quả nghiên cứu hiệu suất phân hủy ENs bằng các tác nhân này được thể hiện như hình 2



Hình 2. Hiệu quả phân hủy (%) đồng thời NG, PETN trong dung dịch sau 60 phút phản ứng

1. Hệ phản ứng ENs/UV- H_2O_2 ($H_2O_2=40mM$; $UV=254nm$; $pH=3$)
2. Hệ phản ứng ENs/Fenton ($Fe^{2+}=0,4mM$; $H_2O_2=40mM$; $pH=3$)
3. Hệ phản ứng ENs/UV-Fenton ($Fe^{2+}=0,4mM$; $H_2O_2=40mM$; $UV=254nm$; $pH=3$)

Qua kết quả thể hiện ở hình 2 nhận thấy các tác nhân oxi hóa nâng cao đều có khả năng phân hủy đồng thời NG, PETN trong dung dịch. Đối với hệ phản ứng ENs/UV- H_2O_2 hiệu quả phân hủy NG, PETN lần lượt có giá trị là 42,4% và 48,2%; đối với hệ phản ứng ENs/Fenton hiệu quả phân hủy NG, PETN lần lượt có giá trị là 63,5% và 64,7%; đối với hệ phản ứng ENs/UV-Fenton hiệu quả phân hủy NG, PETN lần lượt có giá trị là 97,8% và 100% sau 60 phút phản ứng. Như vậy hiệu quả phân hủy đồng thời NG, PETN bằng tác nhân UV-Fenton là cao nhất. Thứ tự

hiệu quả phân hủy NG, PETN đồng thời trong dung dịch tăng theo dãy tác nhân sau:

$UV-H_2O_2 < Fenton < UV-Fenton$

Qua các kết quả nghiên cứu ở trên nhận thấy, đối với nước thải nhiễm đồng thời các hợp chất ô nhiễm có tính nổ thuộc nhóm estenitrat thì việc sử dụng hệ tác nhân quang Fenton để xử lý chúng cho hiệu quả cao hơn cả. Hệ tác nhân phản ứng quang Fenton có cấu tạo đơn giản, dễ vận hành, hóa chất sử dụng có giá thành rẻ và dễ tìm thấy trên thị trường nên hoàn toàn có thể áp dụng thực tế (xem tiếp tr.337).