

NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM PHẢN ỨNG PHÂN HỦY 2,4-DINITROTOLUEN, NITRO GLYCERIN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG TÁC NHÂN FENTON

Đỗ Ngọc Khuê¹, Đào Duy Hưng¹, Đinh Ngọc Tấn², Đoàn Song Quảng^{3*}

¹*Viện Công nghệ mới, Viện KH&CNQS*

²*Viện Hóa học – Môi trường QS, Bộ Tư lệnh Hóa học*

³*Trung tâm Thí nghiệm Lưu mẫu, Cục Quân khí*

Đến Tòa soạn 01-12-2014; Chấp nhận đăng 20-6-2015

Abstract

This paper introduces the research results on the oxidative decomposition reaction characteristics of 2,4-dinitrotoluen (DNT), nitroglycerin (NG) pollution in water by the Fenton agent. The obtained results showed that Fenton process could decompose DNT and NG. Test results also showed that the decomposition reaction DNT and NG by Fenton agents follow the rules of pseudo first-order reaction and the rate of decomposition of DNT larger decay rate NG.

Keywords. DNT, NG, Fenton, reaction kinetics.

1. MỞ ĐẦU

2,4-Dinitrotoluen (DNT), nitroglycerin (NG) là một trong các hợp chất nitro thơm có tính nổ thường bị nhiễm trong nước thải của cơ sở sản xuất vật liệu nổ. Đây là hợp chất có độc tính cao với môi trường và khó phân hủy. Để xử lý các hợp chất có tính nổ độc hại trong đó có DNT, NG nhiễm trong nước thải đã thử nghiệm nhiều phương pháp khác nhau như hấp phụ [4], điện phân [5], vi sinh hay sử dụng thực vật bậc cao [2]. Ngoài ra đã có các thử nghiệm ứng dụng một số phương pháp khác như sử dụng các tác nhân oxi hóa nâng cao như ozon [7], sử dụng tác nhân Fenton, UV-Fenton [8, 9]... Trong số các phương pháp đã thử nghiệm thì phương pháp sử dụng các tác nhân oxi hóa nâng cao trong đó có tác nhân Fenton, UV-Fenton đã thể hiện được một số ưu thế rõ rệt so với các phương pháp khác về tốc độ cũng như hiệu suất phân hủy các hợp chất ô nhiễm; tuy nhiên khả năng sử dụng các tác nhân này cho mục đích xử lý DNT, NG nhiễm trong nước thải của các cơ sở sản xuất quốc phòng thì còn ít được quan tâm nghiên cứu.

Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu đặc điểm phản ứng phân hủy DNT, NG bằng tác nhân Fenton nhằm so sánh khả năng phân hủy cũng như nghiên cứu đặc điểm động học của phản ứng phân hủy hợp chất có tính nổ DNT thuộc nhóm nitro thơm và hợp chất NG thuộc nhóm este nitrat bằng tác

nhân Fenton.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Dung dịch DNT với nồng độ gốc là 0,66 mM trong nước cất 2 lần (có độ sạch phân tích).

Dung dịch NG với nồng độ gốc là 0,228 mM trong nước cất 2 lần (có độ sạch phân tích).

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

H₂O₂ có độ sạch phân tích, nồng độ 30 % (Merck).

FeSO₄.7H₂O, loại có độ sạch phân tích (Merck).

HNO₃, NaOH, Na₃PO₄, H₂SO₄ có độ sạch phân tích (Merck).

2.2. Phương pháp chuẩn bị mẫu

Dung dịch DNT có nồng độ 0,44 mM; 0,22 mM được chuẩn bị bằng cách pha loãng 1,5 và 3 lần dung dịch DNT gốc bằng nước cất 2 lần. Dung dịch NG có nồng độ 0,114 và 0,045 mM được chuẩn bị bằng cách pha loãng 2 và 5 lần dung dịch NG gốc bằng nước cất 2 lần. Dung dịch Fenton được chuẩn bị bằng cách pha loãng các dung dịch gốc đã chuẩn bị sẵn sao cho nồng độ trong dung dịch bảo đảm đúng theo từng thí nghiệm cụ thể.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến khả năng phân hủy DNT, NG bằng tác nhân Fenton được tiến hành ở cùng điều kiện phòng thí nghiệm ($25\text{ }^\circ\text{C}$), nồng độ DNT = 0,66 mM; nồng độ NG = 0,228 mM; nồng độ Fe^{2+} = 0,4 mM; pH = 3, nồng độ H_2O_2 thay đổi lần lượt là 10 mM; 40 mM và 160 mM.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ DNT, NG đến hiệu quả phân hủy bằng tác nhân Fenton được tiến hành ở điều kiện phòng thí nghiệm ($25\text{ }^\circ\text{C}$), nồng độ H_2O_2 = 40 mM; Fe^{2+} = 0,4 mM; pH = 3; nồng độ DNT thay đổi lần lượt là 0,66 mM; 0,44 mM và 0,22 mM. Nồng độ NG thay đổi lần lượt là 0,228; 0,114 và 0,045 mM.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Để phân tích định tính, định lượng DNT, NG 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 (200x4 mm), tỷ lệ pha động axetonitril/nước = 70/30 (theo thể tích); tốc độ dòng: 1 ml/phút; áp suất: 110 bar; tín hiệu đo của DNT ở bước sóng: 254 nm và của NG ở bước sóng 215 nm. Hàm lượng DNT, NG được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn.

Phương pháp nghiên cứu động học và xác định bậc phản ứng oxi hóa của DNT, NG bằng tác nhân Fenton dựa vào kết quả đo sự biến đổi nồng độ DNT, NG theo thời gian phản ứng [8, 9].

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

$$\ln\{C/C_{(0)}\} = -k'.t \quad (1)$$

Ở đây: C và $C_{(0)}$ là nồng độ DNT, NG tại thời điểm t và t = 0 trong quá trình phản ứng với tác nhân Fenton, k' là hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất (pseudo-first-order rate constant), t - thời gian phản ứng. Dựa trên kết quả đo sự biến đổi chỉ số C và $C_{(0)}$ và xây dựng đồ thị phụ thuộc $-\ln\{C/C_{(0)}\} - t$ sẽ tính được hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất (k'). Phương pháp này đã được các tác giả nước ngoài áp

dụng để nghiên cứu động học phản ứng oxi hóa Fenton đối với một số hợp chất độc hại [8, 9].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ nồng độ H_2O_2/Fe^{2+} đến hiệu quả phân hủy DNT, NG bằng tác nhân Fenton

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ nồng độ H_2O_2/Fe^{2+} trong thành phần tác nhân Fenton tới hiệu suất (H, %) và tốc độ trung bình phân hủy DNT, NG (V_{tb} , mM/ph) được dẫn trong bảng 1 và 2.

Từ kết quả khảo sát nhận thấy, hiệu suất phân hủy tăng theo thời gian, còn tốc độ phân hủy trung bình thì có giá trị giảm dần theo thời gian của hai chất DNT, NG với cùng một quy luật. Hiệu quả phân hủy DNT bằng tác nhân Fenton tương đối cao, đối với DNT hiệu suất phân hủy đạt gần 84 % sau 40 phút phản ứng (ở điều kiện tỉ lệ nồng độ H_2O_2/Fe^{2+} là 25; pH = 3), cũng ở điều kiện này hiệu quả phân hủy NG chỉ đạt gần 64 % tuy nhiên thời gian phản ứng diễn ra lâu hơn (60 phút). Khi tăng tỉ lệ nồng độ H_2O_2/Fe^{2+} trong hệ phản ứng DNT/Fenton; NG/Fenton (tương ứng từ 25 lên 100 và 400) thì hiệu quả phân hủy DNT, NG 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 25 thì hiệu quả và tốc độ phân hủy DNT, NG đạt giá trị cao nhất.

Vấn đề hiệu suất và tốc độ phân hủy DNT, NG tăng khi tăng nồng độ H_2O_2 có thể giải thích như sau: Đối với hệ Fenton thì hiệu quả phân hủy chất ô nhiễm phụ thuộc nhiều yếu tố trong đó tỉ lệ nồng độ H_2O_2/Fe^{2+} trong hệ có vai trò rất quan trọng vì nó quyết định đến khả năng tạo gốc tự do HO^* để phản ứng với chất ô nhiễm, khi tăng nồng độ H_2O_2 (tăng tỉ lệ H_2O_2/Fe^{2+}) trong hệ Fenton thì số gốc HO^* sẽ được tạo ra nhiều hơn dẫn đến hiệu quả phân hủy tăng lên, tuy nhiên khi nồng độ H_2O_2 tăng quá cao thì lượng H_2O_2 dư sẽ tác dụng với gốc HO^* làm giảm tác nhân phản ứng (phản ứng này diễn ra với hằng số tốc độ tương đối lớn) [6-8].

Bảng 1: Ảnh hưởng của tỉ lệ nồng độ H_2O_2/Fe^{2+} tới sự biến đổi nồng độ DNT (C_{DNT} , mM), hiệu suất (H, %) và tốc độ trung bình (V_{tb} , mM/ph) phân hủy DNT theo thời gian trong hệ DNT/Fenton

Thời gian (min)	$H_2O_2/Fe^{2+} = 25$			$H_2O_2/Fe^{2+} = 100$			$H_2O_2/Fe^{2+} = 400$		
	C_{DNT} , mM	H, %	V_{tb} , mM/phút	C_{DNT} , mM	H, %	V_{tb} , mM/phút	C_{DNT} , mM	H, %	V_{tb} , mM/phút
0	0,660	0,00	—	0,660	0,00	—	0,660	0,00	—
5	0,537	18,64	0,025	0,557	15,61	0,021	0,568	13,94	0,018
10	0,447	32,27	0,021	0,476	27,87	0,018	0,493	25,27	0,017
20	0,272	58,86	0,019	0,332	49,69	0,016	0,441	33,20	0,011
30	0,128	80,62	0,018	0,273	58,57	0,013	0,356	46,02	0,010

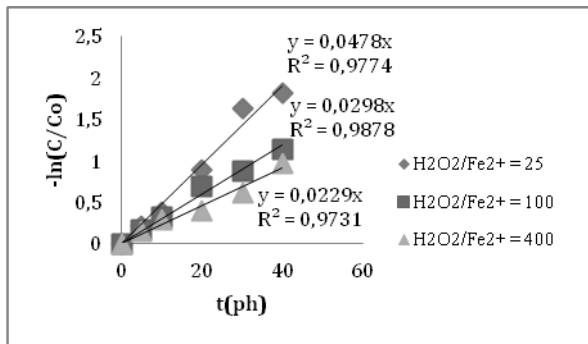
Bảng 2: Ảnh hưởng của tỉ lệ nồng độ H₂O₂/Fe²⁺ tới sự biến đổi nồng độ NG (C_{NG}, mM), hiệu suất (H, %) và tốc độ trung bình (V_{tb}, mM/ph) phân hủy NG theo thời gian trong hệ NG/Fenton

Thời gian (ph)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 25			H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 100			H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 400		
	C _{NG} , mM	H, %	V _{tb} , mM/phút	C _{NG} , mM	H, %	V _{tb} , mM/phút	C _{NG} , mM	H, %	V _{tb} , mM/phút
0	0,228	-	-	0,228	-	-	0,228	-	-
10	0,197	13,38	0,003	0,194	14,97	0,003	0,203	10,79	0,002
20	0,167	26,58	0,003	0,175	23,43	0,003	0,191	16,30	0,002
40	0,102	55,43	0,003	0,111	51,19	0,003	0,137	39,81	0,002
60	0,082	63,85	0,002	0,094	58,57	0,002	0,114	49,90	0,002

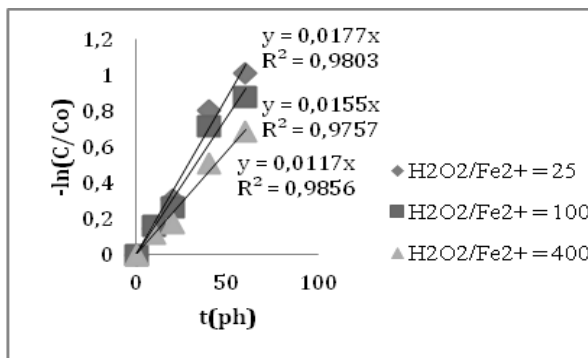


3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ nồng độ H₂O₂/Fe²⁺ tới mô hình phương trình tốc độ phản ứng phân hủy DNT, NG bằng tác nhân Fenton

Trên hình 1 và 2 dẫn kết quả đo sự phụ thuộc -ln{C/C₀}-t của DNT, NG ở các điều kiện tỉ lệ nồng độ H₂O₂/Fe²⁺ khác nhau là 25; 100 và 400. Từ hình 1 và 2 ta nhận thấy đồ thị biểu diễn mối quan hệ -ln{C/C₀}-t của DNT và NG đều có dạng đường thẳng đi qua gốc tọa độ tức là phù hợp với phương trình 1, do đó có thể coi phản ứng oxi hóa DNT, NG bằng tác nhân Fenton có đặc trưng của phản ứng giả bậc nhất.



Hình 1: Đồ thị biểu diễn mối quan hệ -ln(C/C₀)-t của DNT (pH = 3; nồng độ ban đầu DNT = 0,66 mM)



Hình 2: Đồ thị biểu diễn mối quan hệ -ln(C/C₀)-t của NG (pH = 3; nồng độ ban đầu NG = 0,228 mM)

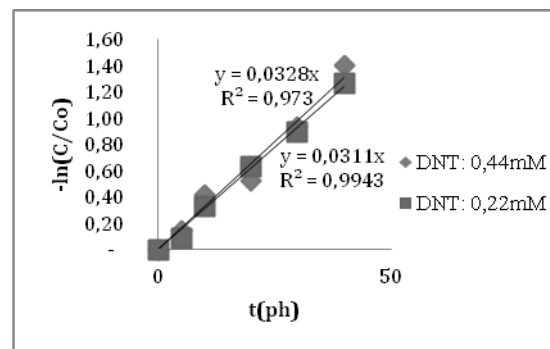
Hằng số tốc độ phản ứng và phương trình tốc độ phản ứng giả bậc nhất tính được trong trường hợp này có giá trị như thể hiện trên bảng 3.

Bảng 3: Hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất (k') và phương trình tốc độ phản ứng của các hệ phản ứng DNT/Fenton và NG/Fenton (pH = 3; t° = 25 °C; C_{DNT(0)} = 0,66 mM; C_{NG(0)} = 0,228 mM)

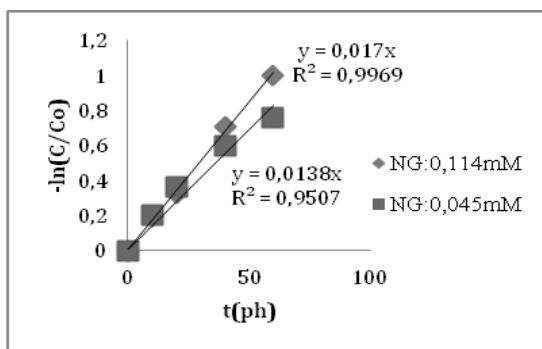
Tỉ lệ C _{H2O2} /C _{Fe2+}	Hệ DNT/Fenton		Hệ NG/Fenton	
	k'	Phương trình tốc độ phản ứng	k'	Phương trình tốc độ phản ứng
25	0,0478	y=0,0478x	0,0177	y=0,0177x
100	0,0298	y=0,0298x	0,0155	y=0,0155x
400	0,0229	y=0,0229x	0,0117	y=0,0117x

Qua kết quả này cho thấy hằng số tốc độ phản ứng phân hủy DNT lớn gấp hơn 2 lần so với tốc độ phân hủy NG bằng tác nhân Fenton. Điều này càng cho thấy khả năng phân hủy hợp chất DNT bằng tác nhân Fenton là tốt hơn so với hợp chất NG trong môi trường nước.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ DNT, NG đến mô hình động học phản ứng phân hủy DNT, NG bằng tác nhân Fenton



Hình 3: Đồ thị biểu diễn mối quan hệ -ln(C/C₀)-t của DNT trong hệ phản ứng DNT/Fenton (pH = 3; [Fe²⁺] = 0,4 mM; [H₂O₂] = 10 mM)



Hình 4: Đồ thị biểu diễn mối quan hệ $-\ln(C/C_0)$ -t của NG trong hệ phản ứng NG/Fenton (pH = 3; $[Fe^{2+}] = 0,4$ mM; $[H_2O_2] = 10$ mM)

Trên hình 3 và 4 dẫn kết quả đo sự phụ thuộc $-\ln\{C/C_0\}$ -t đối với DNT và NG trong hệ DNT/Fenton và NG/Fenton ở điều kiện nồng độ DNT khác nhau là 0,44 mM và 0,22 mM; nồng độ NG là 0,114 mM và 0,045 mM. Từ hình 3 và 4 ta nhận thấy đồ thị biểu diễn mối quan hệ $-\ln\{C/C_0\}$ -t cũng có dạng đường thẳng đi qua gốc tọa độ tức là phản ứng phân hủy DNT, NG trong điều kiện giảm nồng độ cơ chất cũng có đặc trưng của phản ứng giả bậc nhất.

Hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất tính được trong trường hợp này có giá trị như thể hiện trên bảng 4.

Bảng 4: Hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất (k') của các hệ phản ứng DNT/Fenton và NG/Fenton (pH = 3; $Fe^{2+} = 0,4$ mM; $t^0 = 25$ °C; $C_{H_2O_2} = 10$ mM)

Hệ DNT/Fenton		Hệ NG/Fenton	
C_{DNT} , mM	k'	C_{NG} , mM	k'
0,44	0,033	0,114	0,017
0,22	0,031	0,045	0,014

Từ kết quả bảng 4 nhận thấy, trong hệ phản ứng DNT/Fenton giá trị k' rất gần nhau (chỉ sai khác số thứ 3 sau dấu phẩy) và với hệ phản ứng NG/Fenton cũng tương tự. Như vậy có thể kết luận rằng sự biến đổi của nồng độ DNT, NG không làm thay đổi bản chất của phản ứng phân hủy chúng bằng tác nhân Fenton.

Liên hệ: **Đoàn Song Quảng**

Trung tâm Thí nghiệm Lưu mẫu, Cục Quân khí

Kim Chung – Hoài Đức – Hà Nội

E-mail: songquang@yahoo.com; Điện thoại: 0934362876.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu đặc điểm phân hủy DNT, NG trong môi trường nước bằng tác nhân Fenton. Phản ứng phân hủy DNT, NG bằng tác nhân Fenton đều có đặc trưng của phản ứng giả bậc nhất. Sự biến đổi nồng độ DNT, NG không làm thay đổi bản chất phản ứng phân hủy trong hệ phản ứng DNT/Fenton và NG/Fenton. Tác nhân Fenton phân hủy hợp chất DNT dễ dàng hơn so với hợp chất NG trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Chất. *Nghiên cứu ảnh hưởng của một số tác nhân oxi hóa đến phản ứng quang phân 2,4,6-trinitrotoluen và 2,4,6-trinitroresocxin*, Luận án Tiến sĩ hóa học, Viện KH-CNQS (2010).
2. Đỗ Ngọc Khuê. *Công nghệ xử lý các chất thải nguy hại phát sinh từ hoạt động quân sự*, Nxb. Quân đội Nhân dân (2010).
3. Đỗ Ngọc Khuê, Thế Gia Trang, Tô Văn Thiệp, Đỗ Bình Minh, Nguyễn Văn Hoàng, Nguyễn Văn Chất, Nguyễn Ngọc Phong. *Ứng dụng các phương pháp trắc quang và sắc ký lỏng hiệu năng cao để nghiên cứu quá trình phân hủy điện hoá một số hợp chất có tính nổ*, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, **14(2)**, 3-7 (2009).
4. Tô Văn Thiệp. *Nghiên cứu đặc điểm quá trình hấp phụ trên than hoạt tính từ pha lỏng của một số dẫn xuất nitro của phenol và toluen là thành phần của vật liệu nổ*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Viện KH-CNQS (2011).
5. Nguyễn Quang Toại. *Nghiên cứu quá trình phân hủy 2,4,6-TNT, 2,4-DNT, 2,4,6-TNR bằng phương pháp điện hóa và ứng dụng trong xử lý nước thải công nghiệp*, Luận án Tiến sĩ Hoá học, Trung tâm KHKT – CNQS (2005).
6. 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. Khoa học và Kỹ thuật, 41-142 (2005).
7. Nguyễn Quang Toại, Lê Thị Thoa, Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Văn Đạt, Đỗ Bình Minh. *Ứng dụng kỹ thuật ozon phân để xử lý một số hợp chất nitro thơm độc hại với môi trường*, Tuyển tập báo cáo Hội nghị khoa học lần thứ 13, tập 5, Học viện KTQS, Hà Nội 10/2001, tr. 53-57 (2001).
8. Ming-Jer Liou, Ming-chun Lu, Jong-Nan Chen. *Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes*, Water Research, **37**, 3172-3179 (2003).
9. Kyung-Duk Zoh, Michael K. Stenstrom. *Fenton oxidation of RDX and HMX*, Water Research, **36**, 1331-1341 (2002).