

Nghiên cứu, khảo sát khả năng xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất bằng phương pháp nhiệt kết hợp áp suất

Nguyễn Thị Thùy Dương^{1*}, Nguyễn Minh Việt², Chu Thanh Phong¹, Ngô Thanh Hằng¹, Lê Văn Long¹

¹Viện Hóa học Môi trường quân sự, 2P69+5CC, CT03, An Phú, Hoài Đức, Hà Nội, Việt Nam;

²Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam.

*Email: Duongbea3@gmail.com

Nhận bài: 03/12/2023; Hoàn thiện: 27/02/2024; Chấp nhận đăng: 06/3/2024; Xuất bản: 22/04/2024.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.94.2024.62-69>

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả xử lý 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) và 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic (2,4,5-T) trong đất bằng công nghệ nhiệt kết hợp áp suất trong thiết bị nhiệt áp. Mẫu đất nhiễm phục vụ thí nghiệm có hàm lượng 2,4-D là 200 mg/kg đất khô và 2,4,5-T là 200 mg/kg đất khô; 15 mL nước và tác nhân oxy hóa là 5 mL H₂O₂; nhiệt độ xử lý là 250 °C tương ứng với áp suất 18 Pa, thời gian xử lý là 120 phút. Kết quả cho thấy, hiệu suất xử lý đối với 2,4-D là 99,869% và với 2,4,5-T là 99,009%.

Từ khóa: 2,4-D; 2,4,5-T; Công nghệ nhiệt kết hợp áp suất; Chất độc chiến tranh; Ô nhiễm đất.

1. MỞ ĐẦU

Đất nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T là vấn đề hết sức được quan tâm tại Việt Nam, Chiến dịch Ranch Hand trong chiến tranh Việt Nam đã sử dụng khoảng 80 triệu lít chất diệt cỏ, với khoảng 49,3 triệu lít chất da cam được pha chế từ các hợp chất của 2,4-D và 2,4,5-T chứa hàm lượng dioxin/furan trung bình là 13,25 ppm, gây ô nhiễm nghiêm trọng trong đất, trầm tích và nguồn nước đặc biệt tại một số căn cứ quân sự cũ của Mỹ. Theo thống kê, tổng lượng đất và trầm tích ô nhiễm dioxin/furan xấp xỉ 700.000 m³ [2, 7].

Đánh giá sơ bộ các công nghệ xử lý chất độc hóa học/dioxin ở Việt Nam cho thấy, một số công nghệ có hiệu suất xử lý cao nhưng chi phí rất lớn, như: công nghệ giải hấp nhiệt trong mố (mố đất đê gia nhiệt, đất ô nhiễm được xử lý ở nhiệt độ cao trong thùng tích lớn); ngược lại, một số công nghệ xử lý với chi phí không cao thì hiệu suất xử lý thấp và không triệt để, như: công nghệ chôn lấp, công nghệ vi sinh, công nghệ rửa đất; một số công nghệ mới thử nghiệm ở quy mô nhỏ, chưa đủ cơ sở đánh giá hiệu quả như: công nghệ nghiền bi, công nghệ hộp gia nhiệt, công nghệ lò quay, công nghệ tích hợp xử lý triệt để [4, 6, 8].

Công nghệ sử dụng nhiệt độ và áp suất được đánh giá là một công nghệ mới, đã có một số thử nghiệm trên thế giới. Như thử nghiệm xử lý chất thải bằng nước siêu tới hạn tồn tại dưới dạng pha trên nhiệt độ tới hạn (647,3 K) và áp suất tới hạn (22,12 MPa) đã được chứng minh là một cách mới cho xử lý dioxin hiệu quả; Quy trình để phân hủy dioxin trong tro bay bằng chất oxy hóa chẳng hạn như không khí, khí oxy tinh khiết và hydro peroxide (Sako và cộng sự). Thử nghiệm được thực hiện phản ứng trong điều kiện nhiệt độ 673 K, áp suất 30 MPa và thời gian 30 phút. Quan sát tầm quan trọng của chất oxy hóa mạnh và thấy rằng hiệu suất phân hủy của dioxin là 99,7% với việc sử dụng nước siêu tới hạn và hydrogen peroxide [10].

Một công nghệ khác sử dụng nước được giữ ở trạng thái lỏng trên 100 °C bằng cách áp dụng một áp suất được gọi là nước siêu tới hạn, tính chất tương tự như các dung môi hữu cơ và có thể hoạt động như một môi trường lạnh tính. Nước siêu tới hạn đã được sử dụng để chiết xuất PCB và các chất ô nhiễm hữu cơ khác từ đất và trầm tích (Weber và cộng sự) [12]. Hashimoto và cộng sự khảo sát quy trình khai thác nước cận tới hạn cho loại bỏ dioxin khỏi đất bị ô nhiễm (Hashimoto et al., 2004), đã quan sát thấy 99,4% dioxin được chiết xuất tại một nhiệt độ 350 °C

trong vòng 30 phút; Tuy nhiên, phải mất một thời gian lâu hơn ở nhiệt độ thấp hơn. [11]

Điều đó đưa đến định hướng công nghệ sử dụng nhiệt độ cao hơn 100 °C ở áp suất tương ứng để xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất có sử dụng hydro peroxide nhằm khắc phục vấn đề thời gian xử lý và yêu cầu trong chế tạo thiết bị chịu áp suất quá cao. Nhiệt độ nóng chảy của 2,4-D là 140,5 °C và nhiệt độ bay hơi là 160 °C. Của 2,4,5-T là 154-158 °C. Do đó, trong nghiên cứu này chọn khảo sát từ nhiệt độ 150 °C để thấy rõ được sự phân hủy của chúng. Công nghệ mới nhằm ứng dụng xử lý triệt để chất độc hóa học/dioxin và có thể làm chủ trong điều kiện hiện nay. [1]

Trong phạm vi nghiên cứu này, sẽ tập trung nghiên cứu, khảo sát khả năng xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất bằng công nghệ nhiệt kết hợp áp suất có sử dụng chất oxy hóa.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Mẫu đất spike có hàm lượng 2,4-D là 200 mg/kg đất khô và 2,4,5-T là 200 mg/kg đất khô và mẫu đất nhiễm tại sân bay Biên Hòa có hàm lượng 2,4-D là 28,415 mg/kg đất khô và 2,4,5-T là 59,394 mg/kg đất khô và công nghệ nhiệt kết hợp áp suất.

2.2. Hoá chất, thiết bị, dụng cụ

2.2.1. Hóa chất

Chất chuẩn 2,4-D, 2,4,5-T hãng Sigma; Chất oxy hóa: Hydro peroxide (H₂O₂) 30% hãng Merck; Dung môi: Axeton, Diclometan, Dietyl ete, Metanol, Axeton nitril, Axit axetic độ tinh khiết ≥ 99,9% hãng Merck; Các hóa chất khác: Axit sunfuric 98% (H₂SO₄), Kali hydroxit (KOH), Natri sunfat khan (Na₂SO₄) hãng Merck có độ tinh khiết PA. Khí N₂ 99,99%.

2.2.2. Thiết bị

Thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) Agilent HP-1100, cột C18 (150 mm x 4,6 mm x 5 μm), detector UV-VIS Diode Array (DAD) (Mỹ); Cân phân tích điện tử Pioneer hãng Ohaus (Mỹ), độ nhạy 0,0001g; Máy khuấy từ lò phản ứng áp suất cao TGYF-B 22MPa, 350 °C, 220V; Máy cô quay chân không Hei-VAP Core ML/G3 XL hãng Heidolph (Đức); Tủ sấy UFE500 Memmert (Đức), gia nhiệt 5 °C ÷ 250 °C; Bộ chiết Soxhlet 4 vị trí R104S hãng Behr (Đức).

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Thiết bị thí nghiệm theo Công nghệ nhiệt kết hợp áp suất

Thiết bị thí nghiệm theo công nghệ nhiệt độ kết hợp với áp suất được thể hiện hình 1

Đế gia nhiệt có chức năng cài đặt nhiệt độ. Nhiệt độ cao nhất có thể cài đặt là 600 °C. Thân buồng phản ứng là khối thép không gỉ hình trụ rỗng có đáy, có thể tích 75 mL với kích thước h×r: 15 × 2,5 cm. Thân buồng phản ứng được đặt trong đế gia nhiệt. Buồng phản ứng có thể chịu được áp suất 6 MPa. Nắp đáy là một mặt bích bằng thép không gỉ, có 03 đường ống để cấp khí vào, dẫn khí ra và liên kết với đồng hồ đo áp suất cũng như van an toàn.



1. Đế gia nhiệt;
2. Đầu cấp khí vào;
3. Đầu lấy khí ra;
4. Buồng phản ứng;
5. Tay cầm;
6. Van an toàn;
7. Đồng hồ đo áp suất;
8. Màn hình hiển thị;
9. Nút tùy chỉnh thông số.

Hình 1. Thiết bị thí nghiệm theo công nghệ nhiệt kết hợp áp suất.

* Nguyên lý hoạt động của thiết bị phản ứng:

Để gia nhiệt: Duy trì nhiệt độ buồng phản ứng ở nhiệt độ cần khảo sát.

Đầu cấp khí vào được kết nối với bình khí nén có van điều áp; đầu lấy khí ra được kết nối với van ổn áp (van khử áp suất ngược). Việc cấp khí và thoát khí để duy trì áp suất trong buồng phản ứng ở áp suất cần khảo sát.

Áp suất cần khảo sát được tạo ra chủ yếu do lượng nước tương ứng cấp vào buồng phản ứng.

Quy trình tiến hành thử nghiệm:

- + Tháo nắp đáy buồng phản ứng;
- + Đưa đất nhiễm, lượng nước tương ứng với áp suất cần khảo sát vào buồng phản ứng. Đậy nắp buồng phản ứng.
- + Gia nhiệt buồng phản ứng đến nhiệt độ cần khảo sát và duy trì trong thời gian cần thiết.
- + Chất phụ gia, chất xúc tác được đưa vào buồng phản ứng cùng với đất nhiễm tùy theo mục đích cần thử nghiệm.

Kết thúc quá trình xử lý, mở van xả khí đến khi áp suất trong buồng bằng áp suất khí quyển. Đất nhiễm được lấy ra khỏi buồng phản ứng đưa đi xử lý và phân tích.

2.3.2. Quy trình thí nghiệm

Cân m(g) đất vào chén nung có lỗ thoát nước được lót sẵn một lớp giấy lọc đã được xác định khối lượng. Tiến hành cho V_1 (mL) H_2O và V_2 (mL) H_2O_2 vào thân buồng phản ứng, sau đó, dùng kẹp phân tích để đưa chén nung vào thân buồng phản ứng. Đậy nắp buồng phản ứng và gia nhiệt thiết bị ở nhiệt độ cần khảo sát. Theo dõi T_{pr} và P_{pr} , giữ nhiệt độ ổn định và duy trì trong thời gian khảo sát.

Khi kết thúc quá trình gia nhiệt, tắt máy và nhắc buồng phản ứng ra ngoài để làm nguội. Sau đó, mở nắp buồng phản ứng và tách riêng phần chén nung chứa đất thu được để đem đi chuẩn bị mẫu, tiến hành phân tích trên thiết bị HPLC. Vệ sinh thiết bị và tráng rửa cẩn thận bằng dung môi acetone để loại bỏ hết tạp chất ra khỏi thiết bị.

2.3.3. Phân tích 2,4-D và 2,4,5-T trong đất

Hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T trong đất được xác định bằng cách cân 10 g đất, sau đó, tiến hành chiết soxhlet mẫu đất với 200 mL dung môi axeton trong 8 h. Cho bay hơi dung môi sau khi chiết bằng máy cất quay với áp suất chân không ở 40 °C. Sau đó, thủy phân dung dịch thu được trên bếp cách thủy trong 2 h với 50 mL dung dịch KOH (60 g/L). Phần dung dịch thu được sẽ tiến hành chiết với Diclometan 99,9% để loại bỏ tạp chất, tổng thể tích Diclometan là 100 ml cho 3 bậc chiết. Axit hóa dung dịch thủy phân sau khi loại tạp chất bằng 25mL axit sunfuric 18N để chuyển 2,4-D và 2,4,5-T về dạng axit. Tiến hành chiết 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch dung dịch dạng axit sang pha hữu cơ bằng dietyl ete 99,9%, tổng thể tích Dietyl ete là 100 ml cho 3 bậc chiết. Làm khô dịch chiết bằng 10 g natri sunfat và để qua đêm. Tập hợp pha hữu cơ vào bình cầu và tiến hành cất quay ở 30 °C đến khi còn 1 mL và cho bay hơi làm khô tự nhiên trong tủ hút. [3]

Dùng 1000 μ l Axeton nitril để hòa tan cặn chiết, lọc dịch lọc qua màng siêu lọc và đem phân tích trên HPLC dùng detector cực tím.

Phương pháp HPLC được dùng để phân tích định lượng 2,4-D và 2,4,5-T trong quá trình nghiên cứu. Quá trình đo được tiến hành trên thiết bị HPLC Agilent 1100 (Mỹ); cột C18 (150mm x 4,6 mm x 5 μ m), detector: Diode Array, dải quét 0 - 1100 nm. Điều kiện phân tích như sau:

- Tín hiệu đo 230 nm;
- Tỷ lệ pha động (tính theo thể tích): MeOH/Nước/Axit axetic (V/V/V) = 55/44,5/0,5.
- Tốc độ dòng: 1 mL/phút.
- Thể tích bơm mẫu: 10,0 μ l.

- Thời gian lưu, ứng với pic của 2,4-D: $t_r = 6,742$ phút và 2,4,5-T: $t_r = 9,465$ phút.
- Xác định nồng độ các dung dịch dựa vào đường chuẩn đã được dựng trước.
- Hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T trong đất được tính theo công thức (1):

$$X = d_{ACN} X_0 \frac{a.V}{m.H_0} \tag{1}$$

Trong đó:

- d_{ACN} là khối lượng riêng của Axetonitril bằng 0,789g/mL;
- X là hàm lượng 2,4-D (2,4,5-T) trong đất được tính bằng mg/kg;
- X_0 là hàm lượng 2,4-D (2,4,5-T) được xác định bằng đường chuẩn tính bằng mg/kg;
- V là thể tích mẫu dùng để phân tích tính bằng mL;
- a là hệ số pha loãng mẫu dùng để phân tích;
- m là khối lượng mẫu thử tính bằng gam (g);
- H_0 là hiệu suất thu hồi (%) [1].

2.3.4. Tính toán hiệu suất xử lý

Hiệu suất xử lý của từng bước hay của cả quá trình được tính toán theo công thức sau:

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

Trong đó:

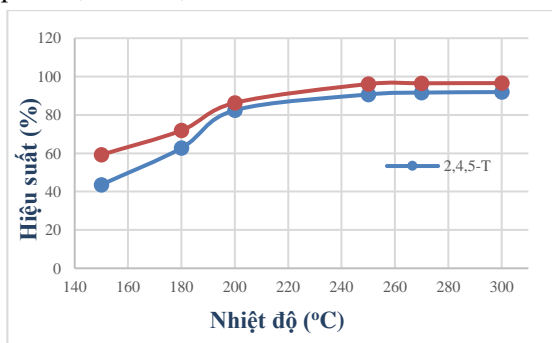
- H là hiệu suất xử lý (%);
- C_0 là hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T trong đất ban đầu (mg/kg);
- C là hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T sau xử lý (mg/kg).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

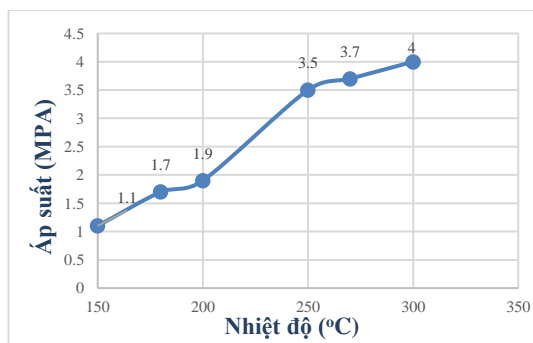
3.1. Ảnh hưởng của một số yếu tố tới hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu spike

3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng phân hủy 2,4-D và 2,4,5-T, tiến hành thí nghiệm như đã trình bày ở mục 2.3.2 với thành phần gồm có: $m=10$ g đất được spike 2,4-D và 2,4,5-T có hàm lượng đều là 200ppm, $V_1=15$ mL, T_{pur} lần lượt là 150 °C, 180 °C, 230 °C, 250 °C và 270 °C trong $t=120$ phút kể từ khi đạt được T_{pur} . Tiến hành thí nghiệm như đã trình bày ở mục 2.3.2. Kết quả được thể hiện ở hình 2.



Hình 2a. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất.



Hình 2b. Sự thay đổi của nhiệt độ và áp suất trong quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T.

Từ hình 2a nhận thấy, khi T_{pur} tăng thì hiệu suất xử lý 2,4-D cũng tăng lên. Từ đồ thị cho thấy

hiệu suất xử lý 2,4-D ở 250 °C đạt 96,078% là nhiệt độ tối ưu nhất, đạt hiệu suất rõ rệt nhất. Hiệu suất xử lý ở 270 °C đến 300 °C có tăng nhưng không đáng kể, tăng từ 96,471% đến 96,569%. Sau 250 °C đồ thị có xu hướng cân bằng trạng thái và gần như đi ngang không tăng. Từ đó có thể cho thấy trạng thái phân hủy của 2,4-D dần đạt đến bão hòa.

Đối với 2,4,5-T ở 250 °C đạt 91,171% là nhiệt độ tối ưu nhất, đạt hiệu suất rõ rệt nhất. Hiệu suất xử lý ở 270 °C đến 300 °C có tăng nhưng không đáng kể, tăng từ 91,622% đến 91,892%. Sau 250 °C đồ thị có xu hướng cân bằng trạng thái và gần như đi ngang tăng không đáng kể. Từ đó có thể cho thấy trạng thái phân hủy của 2,4,5-T dần đạt đến bão hòa.

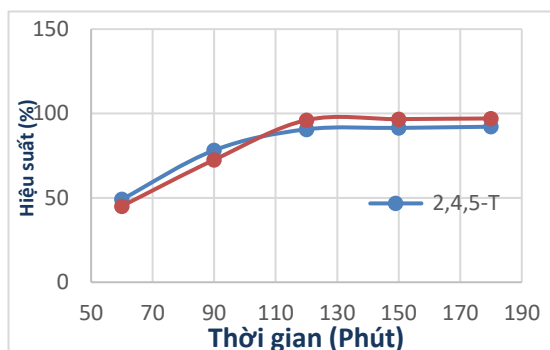
Từ kết quả hình 2b nhận thấy rằng áp suất của hệ tăng dần, khi nhiệt độ tăng thì áp suất cũng tăng lên theo. Nhiệt độ từ 150 °C đến 300 °C áp suất cũng tăng dần từ 1,1 MPA đến 4 MPA và vẫn có xu hướng tiếp tục tăng. Áp suất ở 300 °C đạt 4 MPA là một con số tương đối lớn vì hệ chịu được áp suất tối đa là 6 MPA, vì vậy, không nên nâng nhiệt độ lên tiếp sẽ không đảm bảo an toàn cho người vận hành. Từ 200 °C đến 250 °C áp suất tăng rất nhanh từ 1,9 MPA lên 3,5 MPA cho thấy ở 250 °C cho điều kiện xử lý đạt hiệu suất tối ưu và phù hợp với điều kiện thử nghiệm. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ xử lý tiêu tốn nhiều nhiên liệu đầu vào để gia nhiệt và không an toàn vậy nên xử lý ở 250 °C là phù hợp nhất.

3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian xử lý và hàm lượng 2,4-D; 2,4,5-T trong đất

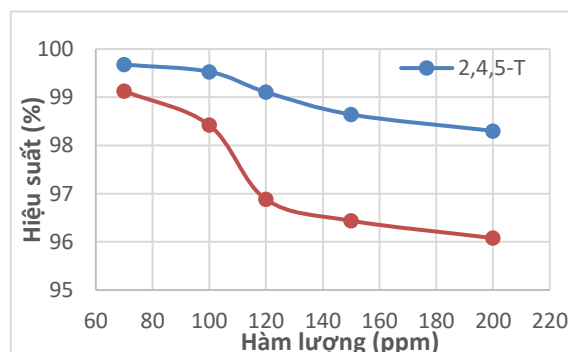
Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian xử lý đến khả năng phân hủy 2,4-D và 2,4,5-T, các thí nghiệm được tiến hành gồm có: m=10 g đất được spike 2,4-D và 2,4,5-T có nồng độ đều là 200 ppm, $V_1=15$ mL, t lần lượt là 60 phút, 90 phút, 120 phút, 150 phút, 180 phút ở $T_{pr} = 250$ °C. Sau đó, tiến hành thí nghiệm như đã trình bày ở mục 2.3.2. Kết quả được thể hiện ở hình 3a.

Sau khi thử nghiệm và chọn được thời gian xử lý phù hợp thì ta tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất ô nhiễm có trong đất ở các nồng độ lần lượt là 70 ppm, 100 ppm, 120 ppm, 150 ppm, 200 ppm, sau đó, tiến hành thí nghiệm tương tự, kết quả được thể hiện ở hình 3b.

Từ hình 3a nhận thấy, khi thời gian xử lý càng dài thì hiệu suất càng tăng lên, ở nhiệt độ 250 °C sau 60 phút xử lý hiệu suất xử lý 2,4-D chỉ đạt 45,098%. Ở thời điểm xử lý 120 phút cho sự thay đổi rõ rệt của hiệu suất xử lý đạt 96,078%. Tuy nhiên, sau thời gian xử lý 120 phút thì hiệu suất hệ xử lý tăng không đáng kể từ 120 phút-180 phút hiệu suất tăng từ 96,078% - 97,059%, khi thời gian xử lý kéo dài hơn thì nguồn nhiên liệu để duy trì nhiệt độ trong thời gian đó cũng phải tốn thêm rất nhiều. Do đó, thời gian xử lý ở 120 phút là phù hợp nhất. Điều này có thể được giải thích là do sau thời gian 120 phút xử lý ở 250 °C thì 2,4-D đã gần như phân hủy hoàn toàn do đó có thể thấy xử lý càng lâu hiệu suất cũng không thay đổi không nhiều. Đối với 2,4,5-T ở nhiệt độ 250 °C sau 60 phút xử lý thì hiệu suất chỉ đạt 49,099%. Tại thời điểm xử lý 120 phút cho hiệu suất xử lý đạt 90,631%. Sau thời gian xử lý 120 phút thì hiệu suất tăng từ 90,631% - 92,162% hệ xử lý tăng không đáng kể từ 120 phút-180 phút.



Hình 3a. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất.



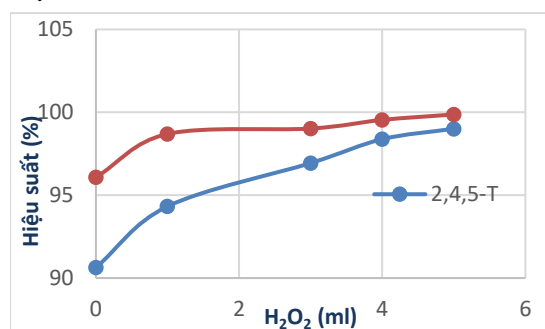
Hình 3b. Ảnh hưởng của hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T trong đất đến hiệu suất xử lý.

Kết quả nhận được cho thấy, thời gian xử lý hợp lý cho quá trình xử lý 2,4-D trong đất, trầm tích bằng phương pháp nhiệt kết hợp áp suất là 120 phút ở 250 °C đạt 96,078%. Ta chọn t=120 phút cho các thí nghiệm tiếp theo trong nghiên cứu này.

Từ kết quả hình 3b nhận thấy, ở nồng độ càng cao thì hiệu suất xử lý càng kém, điều đó rất phù hợp với thực tế. Đất spike 2,4-D ở nồng độ 70 ppm cho hiệu suất xử lý đạt 99,129%, sau đó, giảm dần theo các nồng độ cao hơn, đặc biệt ở mẫu đất spike nồng độ 200 ppm hiệu suất xử lý chỉ còn 96,078% với cùng điều kiện xử lý như nhau. Ở nồng độ càng lớn thì mật độ phân tử càng nhiều khiến cho quá trình xử lý và phân hủy diễn ra khó khăn hơn, do đó, hiệu suất không thể cao được như mẫu đất ở nồng độ thấp hơn. Tuy nhiên, hiệu suất giảm không đáng kể so với kết quả xử lý do đó chọn hệ thử nghiệm xử lý đối với mẫu đất spike có nồng độ 200 ppm.

3.1.3. Ảnh hưởng của tác nhân oxy hóa H₂O₂

Để khảo sát ảnh hưởng của xúc tác đến khả năng phân hủy 2,4-D và 2,4,5-T, các thí nghiệm được tiến hành gồm có: m=10 g đất được spike 2,4-D và 2,4,5-T có nồng độ đều là 200 ppm, V₁=15 mL, V₂ lần lượt là: 0mL H₂O₂, 1mL H₂O₂, 3mL H₂O₂, 4mL H₂O₂, 5mL H₂O₂ ở T_{pur} = 250 °C trong t = 120 phút. Sau đó, tiến hành thí nghiệm như đã trình bày ở mục 2.3.2. Kết quả được thể hiện ở hình 4.



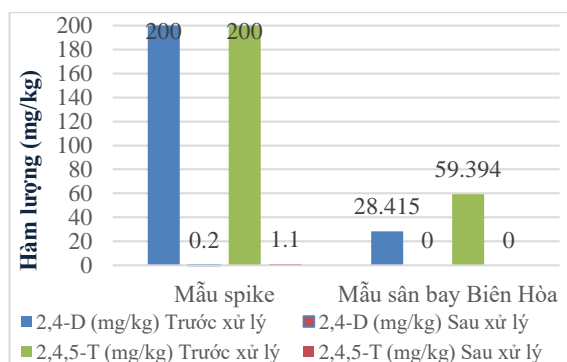
Hình 4. Ảnh hưởng của tác nhân oxy hóa H₂O₂ đến hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất.

Từ hình 4 nhận thấy, khi thời tiến hành xử lý có mặt xúc tác H₂O₂ hiệu suất tăng lên rõ rệt so với không có mặt xúc tác. Xúc tác càng nhiều thì hệ phản ứng càng mãnh liệt, hiệu suất xử lý khi không có mặt xúc tác chỉ đạt 96,078% còn hiệu suất xử lý đạt đến 99,869% khi có mặt 5 ml xúc tác H₂O₂. Kết quả trên cho thấy, hiệu suất xử lý ở điều kiện có mặt xúc tác là vô cùng tốt gần đạt đến tuyệt đối. Hệ phản ứng với 5 ml xúc tác H₂O₂ cho hiệu quả xử lý đạt tốt nhất. Đối với 2,4,5-T hiệu suất xử lý khi không có xúc tác chỉ đạt 90,631% còn hiệu suất xử lý đạt đến 99,009% khi cho thêm 5 ml xúc tác H₂O₂.

Để giải thích cho điều này thì ta thấy, H₂O₂ là chất oxy hóa mạnh làm đẩy nhanh tốc độ phân hủy, phá vỡ các liên kết của 2,4-D; 2,4,5-T trong buồng phản ứng. Hơn nữa, H₂O₂ phân hủy tạo thành H₂O và O₂ là phản ứng tỏa nhiệt giúp tăng nhiệt lượng lớn cho quá trình xử lý, và H₂O₂ cũng giúp đẩy áp suất tăng rất mạnh và nhanh. Vậy nên, sự có mặt của H₂O₂ làm chất oxy hóa mạnh là rất cần thiết và phù hợp giúp quá trình xử lý đạt được hiệu suất tối ưu và H₂O₂ cũng rất dễ sử dụng, không sinh ra các sản phẩm phụ độc hại và an toàn trong lưu trữ và vận hành, sẵn có và hàm lượng oxy hoạt tính cao.

3.2. Kết quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu đất tại sân bay Biên Hòa

Qua hình 4 ta thấy, hiệu suất xử lý đất nhiễm 2,4-D ở nhiệt độ xử lý là T_{pur} = 250 °C, thời gian xử lý là t=120 phút với 5 ml tác nhân oxy hóa H₂O₂ cho hiệu suất xử lý rất tốt đều trên 99% đặc biệt đối với mẫu đất tại sân bay Biên Hòa hiệu suất xử lý đạt 100%, là một tín hiệu tốt để đi sâu vào nghiên cứu về công nghệ này. Đối với mẫu spike hàm lượng 200 mg/kg thì hiệu suất xử lý đã rất tốt, tuy nhiên, ở nghiên cứu này đang spike một hàm lượng khá lớn nên không đạt được hiệu suất như mẫu đất tại sân bay Biên Hòa. Và hơn nữa, hiệu suất của 2,4,5-T đạt 99,009% còn 2,4-D đạt 99,869% do 2,4,5-T có công thức hóa học nhiều liên kết và khó bị phân hủy hơn 2,4-D, do đó, hiệu suất chưa thể bằng 2,4-D. [10, 11].



Hình 5. Nồng độ trước và sau xử lý của mẫu spike và mẫu sân bay Biên hòa tại điều kiện tối ưu.

Tiến hành thí nghiệm với mẫu spike và mẫu tại sân bay Biên Hòa với $V_1=15$ mL nước và tác nhân oxy hóa là $V_2=5$ mL H_2O_2 ; nhiệt độ xử lý là $T_{pur} = 250$ °C, thời gian xử lý là $t=120$ phút.

Kết quả phân tích hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T của mẫu đất spike và mẫu thực tại sân bay Biên Hòa bằng thiết bị HPLC trong đất trước và sau xử lý được thể hiện ở hình 5.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy, với mẫu đất spike có hàm lượng 2,4-D là 200 mg/kg đất khô và 2,4,5-T là 200 mg/kg đất khô; 15 mL nước và tác nhân oxy hóa là 5 mL H_2O_2 ; nhiệt độ xử lý là 250 °C tương ứng với áp suất 18 Pa, thời gian xử lý là 120 phút, hiệu suất xử lý đối với 2,4-D là 99,869% và với 2,4,5-T là 99,009%. Điều kiện tương tự đối với mẫu đất tại sân bay Biên Hòa với 2,4-D và 2,4,5-T đều đạt 100%.

Từ những kết quả này, có thể tiếp tục nghiên cứu thêm về công nghệ nhiệt kết hợp áp suất để xử lý ô nhiễm chất độc hóa học/dioxin ở Việt Nam. Tuy nhiên, vì những khó khăn khi chế tạo thiết bị chịu áp, việc nghiên cứu ở áp suất lớn mặc dù cho hiệu quả cao nhưng sẽ gặp khó khăn khi áp dụng vào thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 190 chất lượng đất, TCVN 6134 : 1996, Bộ Khoa học và Công nghệ, Hà Nội, (1996).
- [2]. Vũ Quang Hiền, “*Hậu quả của cuộc chiến tranh Việt Nam*”, Đại học Khoa học xã hội và nhân văn – Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội, (2015).
- [3]. Phạm Luận, Tài liệu xử lý mẫu, NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội, Hà Nội, (2011).
- [4]. Lê Văn Nam, Lê Xuân Sinh, “*Phân tích dư lượng thuốc trừ cỏ (2,4,5-T) trong nước và trầm tích biển*”, Tạp chí độc học, số 29, trang 4-13, (2015).
- [5]. Nguyễn Xuân Nét, “*Hiểu biết về các chất độc hóa học và diễn biến của chúng trong môi trường*”, Trung tâm Nhiệt đới Việt – Nga, Hà Nội, (2009).
- [6]. Nguyễn Văn Tài, Chu Thanh Phong, Nguyễn Khánh Hưng, Phùng Như Quân, “*Một số công nghệ xử lý dioxin trong đất và trầm tích tại Việt Nam*”. Tạp chí Nghiên cứu KH&CN quân sự, Số 76, (2021).
- [7]. Văn phòng 33- Bộ tài nguyên và môi trường, “*Báo cáo tổng thể về tình hình ô nhiễm dioxin tại 3 điểm nóng sân bay Biên Hòa, Đà Nẵng và Phù Cát*”, Hà Nội, (2011).
- [8]. Viện Hóa học Môi trường Quân sự/Bộ Quốc phòng, “*Báo cáo tổng hợp kết quả dự án Z9*”, Hà Nội, (2014).
- [9]. Hashimoto S, Watanabe K, Nose K, Morita M. “*Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction*”. Chemosphere;54:89–96, (2004).
- [10]. Sako T, Sugeta T, Otake K, Sato M, Tsugumi M, Hiaki T, et al. “*Decomposition of dioxins in fly ash with supercritical water oxidation*”. J Chem Eng Jpn;30:744–7, (1997).
- [11]. Sanjay M. Kashyap, Girsh H. Pandya, Vivek K. Kondawar, Sanjay S. Gabhane, “*Rapid Analysis of 2,4-D in Soil Samples by Modified Soxhlet Apparatus Using HPLC with UV Detection*”, Journal of Chromatographic Science, 43, pp. 81 – 86, (2005).

- [12]. Weber R, Yoshida S, Miwa K. "PCB destruction in subcritical and supercritical water evaluation of PCDF formation and initial steps of degradation mechanisms". *Environ Sci Technol*; 36: 1839–44, (2002).

ABSTRACT

Research on the ability of 2,4-Dichlorophenoxyacetic and 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic degradation by oxidation catalyst at high temperature

Research on the ability to decompose 2,4-D and 2,4,5-T by catalytic oxidation at high temperatures. Currently, soil contaminated with 2,4-D and 2,4,5-T is still an urgent problem that requires appropriate treatment plans. The heating method combined with high pressure is of great interest. This article presents the results of research on treating soil contaminated with 2,4-D and 2,4,5-T in soil under different conditions of temperature, time and amount of catalyst. Determination of 2,4-D and 2,4,5-T residues in soil before and after treatment by liquid chromatography (HPLC). The article has researched and proposed a technological process with the most optimal temperature, time, and catalyst factors to achieve near-absolute efficiency for treatment.

Keywords: 2,4-D; 2,4,5-T; Thermal combined high pressure method; War poison; Soil pollution.