

Nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý 2,4-Dinitrotoluen (DNT) trong nước bằng hệ UV-fenton

Phạm Sơn Tùng*, Đỗ Bình Minh, An Đức Thắng,
Nguyễn Văn Huông, Nguyễn Văn Hoàng

Viện Công nghệ Mới, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

*Email: sontung231@gmail.com

Nhận bài: 05/9/2023; Hoàn thiện: 09/11/2023; Chấp nhận đăng: 15/11/2023; Xuất bản: 10/12/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.FEE.2023.209-215>

TÓM TẮT

Nghiên cứu này tập trung khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý 2,4-Dinitrotoluen (DNT) trong nước bằng hệ UV-Fenton. Các ảnh hưởng bởi nồng độ chất DNT ban đầu, độ pH, tỉ lệ mol H_2O_2/Fe^{2+} , nồng độ ion Fe^{2+} và bước sóng đến hiệu suất xử lý được đánh giá trong thời gian thí nghiệm 120 phút. Kết quả nghiên cứu cho thấy ở nồng độ $C_{DNT}^0 = 100,37$ mg/L, với tỉ lệ mol $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$, $C_{Fe^{2+}} = 1,75$ mM, pH = 3, $\lambda = 254$ nm, hiệu suất xử lý DNT đạt 100% sau thời gian phản ứng 60 phút.

Từ khóa: UV-fenton; 2,4-Dinitrotoluen.

1. MỞ ĐẦU

Nước thải phát sinh từ quá trình sản xuất các loại thuốc nổ, thuốc gọt nổ có chứa thành phần các chất hữu cơ khó phân hủy như: Trinitrotoluen (TNT), 2,4-Dinitrotoluen (DNT), Diazodinitrophenol (DDNP), Nitroglycerin (NG), 4-Nitrophenol (NP), Trinitrophenol (TNP), 2,4,6-Trinitrorezocxin (TNR). Tất cả các chất trên được xác định là có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường, nếu không có biện pháp xử lý trước khi xả ra môi trường. Trong nghiên cứu này, tập trung nghiên cứu xử lý DNT trong nước thải sản xuất thuốc nổ. DNT chủ yếu phát sinh từ dây truyền sản xuất thuốc nổ.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu xử lý DNT trong nước thải phát sinh từ hoạt động sản xuất áp dụng phương pháp hấp phụ [1, 2], phương pháp sinh học [3, 4] và phương pháp oxy hóa [5-7],... Phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính đang được một số nhà máy sản xuất áp dụng để xử lý nước thải chứa DNT phát sinh từ dây chuyền sản xuất thuốc nổ, tuy nhiên hạn chế là không chủ động được nguồn vật liệu đầu vào và phát sinh lượng lớn chất thải thứ cấp sau xử lý. Phương pháp sinh học như sử dụng thực vật hay màng sinh học được áp dụng nhưng yêu cầu thời gian dài và cần thiết có quy trình tiên xử lý. Hiện nay, hướng nghiên cứu được các nhà khoa học quan tâm là áp dụng hệ oxy hóa nâng cao như quang Fenton để xử lý nước thải chứa các thành phần hữu cơ khó phân hủy. Trong hệ quang Fenton hình thành các phân tử hydroxyl tự do ($OH\bullet$), có thể oxy hóa rất lớn (2,80 V) có thể phản ứng với hầu hết các hợp chất hữu cơ khó phân hủy. Tuy nhiên, để có thể áp dụng hiệu quả cần nghiên cứu tối ưu các điều kiện tối ưu để xử lý góp phần giảm thiểu chi phí xử lý, đảm bảo các lợi ích về kinh tế, môi trường cho đơn vị sản xuất, vận hành.

Trên cơ sở đó, bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như nồng độ chất ban đầu, pH, tỉ lệ mol H_2O_2/Fe^{2+} , nồng độ ion sắt, bước sóng ánh sáng đến hiệu suất xử lý DNT trong môi trường nước.

2. NỘI DUNG CẦN GIẢI QUYẾT

2.1. Chuẩn bị thực nghiệm

2.1.1. Thiết bị

- Hệ thống thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) Model HP 1100, sử dụng detector chuỗi (DAD) do hãng Agilent (Mỹ) sản xuất;

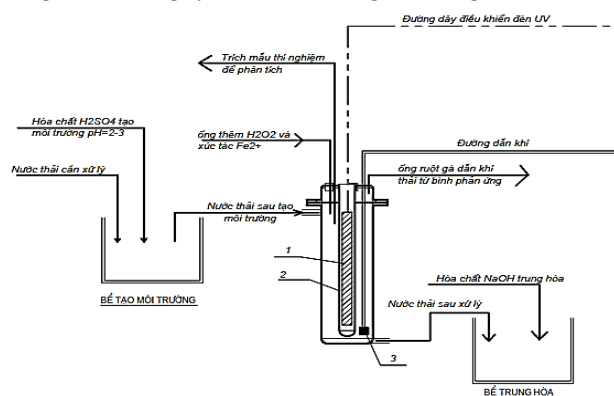
- Cân phân tích PA214, Ohaus (USA), độ chính xác $\pm 0,0001$ g;
- Máy đo pH HandyLab 680, SI Analytics.

2.1.2. Hóa chất

- 2,4-Dinitrotoluen (DNT) được lấy từ Nhà máy Z195/TCCNQP;
- Hóa chất H_2O_2 nồng độ 30% (P.a- Merck);
- Hóa chất $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (P.a- Merck).

2.1.3. Mô hình thực nghiệm

Mô hình thiết bị nghiên cứu xử lý DNT trong nước bằng hệ UV – Fenton được thiết kế tham khảo nguyên lý trong công bố của Nguyễn Văn Hoàng và cộng sự [8].



Hình 1. Mô hình thí nghiệm hệ UV-Fenton

Ghi chú: 1 - Đèn UV, 2 - Ống thạch anh, 3 - Đầu phân phối khí.

Mô hình thí nghiệm nghiên cứu hiệu quả của hệ UV-Fenton được mô tả trong hình 1, được thiết kế dựa trên tham khảo thiết kế trong nghiên cứu. Bình phản ứng dung tích 1,5 lít được chế tạo từ vật liệu Inox 316 dày 2 mm. Ở đáy bình được lắp đặt phân phối không khí tốc độ 1 lít/phút. Ở trong bình, tại vị trí chính giữa có 01 đèn UV bước sóng 254 nm, công suất 15 W. Tiến hành thí nghiệm, nước thải cần xử lý được điều chỉnh pH theo yêu cầu, sau đó, được dẫn vào bình phản ứng. Mỗi lần thí nghiệm với 1 lít nước thải. Khi đã thêm đủ nước thải vào bình phản ứng, tiến hành bổ sung hóa chất H_2O_2 và Fe^{2+} theo tỷ lệ nghiên cứu. Sau thời gian phản ứng, tiến hành dẫn nước thải sau xử lý vào bình thủy tinh để trung hòa nước thải đạt pH = 7. Hệ thống có tích hợp kiểm soát được nhiệt độ và theo dõi pH thay đổi trong quá trình phản ứng.

2.2. Phương pháp chuẩn bị mẫu

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến khả năng phân hủy DNT của hệ UV-Fenton được tiến hành trong thời gian 60 phút ở cùng điều kiện pH = 3, $\lambda = 254$ nm, $C_{Fe^{2+}} = 1,75$ mM, tỉ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 10$, thay đổi nồng độ DNT với các giá trị 50,10 mg/L; 75,05; 100,37 mg/L.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của bước sóng đèn UV khả năng phân hủy DNT của hệ UV-Fenton được tiến hành trong thời gian 60 phút ở cùng điều kiện pH = 3, $C_{Fe^{2+}} = 1,75$ mM, tỉ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 10$, nồng độ DNT 100,37 mg/L, thử nghiệm với đèn UV tại các bước sóng $\lambda = 185$ nm, 254 nm và 313 nm.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ H_2O_2/Fe^{2+} đến khả năng phân hủy DNT bằng hệ UV-Fenton được tiến hành trong thời gian 60 phút ở cùng điều kiện $C_{DNT}^0 = 100,37$ mg/L, pH = 3, $C_{Fe^{2+}} = 1,75$ mM, $\lambda = 254$ nm, thay đổi tỉ lệ H_2O_2/Fe^{2+} lần lượt bằng 10, 20, 30.

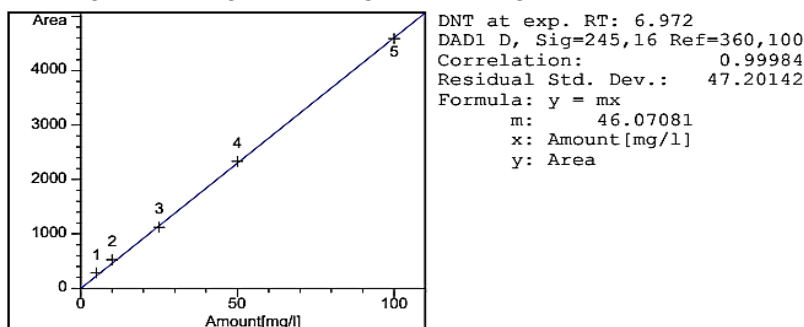
Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng phân hủy DNT của hệ UV-

Fenton được tiến hành trong thời gian 60 phút ở cùng điều kiện $C^0_{DNT} = 100,0$ mg/L, $C_{Fe^{2+}} = 1,75$ mM, $\lambda = 254$ nm, tỉ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$, thay đổi pH lần lượt bằng 2, 3, 4.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} đến khả năng phân hủy DNT của hệ UV-Fenton được tiến hành trong thời gian 60 phút ở cùng điều kiện pH = 3, $\lambda = 254$ nm, tỉ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$, thay đổi nồng độ DNT với các giá trị 1,00 mM ; 1,75 mM ; 2,50 mM .

2.3. Xây dựng đường chuẩn xác định DNT bằng phương pháp HPLC

Đường chuẩn được xây dựng bằng cách chuẩn bị 05 mẫu dung dịch DNT có nồng độ lần lượt là 5,0 mg/L, 10,0 mg/L, 25,0 mg/L, 50,0 mg/L, 100,0 mg/L.



Hình 2. Đồ thị ngoại chuẩn xác định DNT.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

Hiệu suất xử lý DNT của hệ UV-Fenton được tính toán theo công thức [8]:

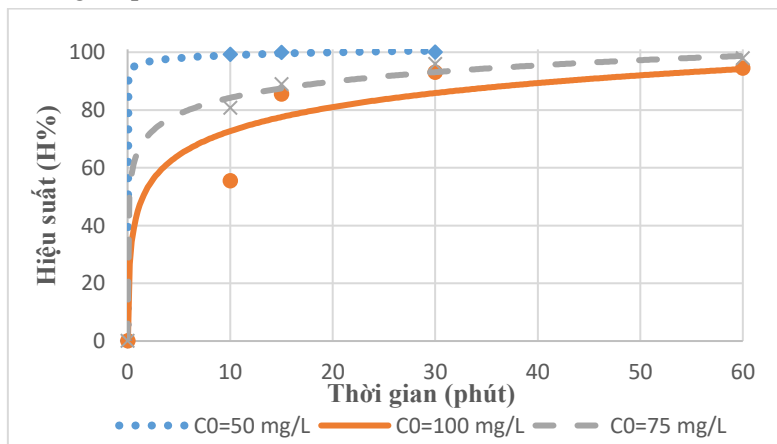
$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 (\%) \tag{1}$$

Trong đó: H là hiệu suất xử lý; C_0 và C_t là nồng độ của DNT tại thời điểm ban đầu và thời điểm t, mg/L.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ DNT ban đầu

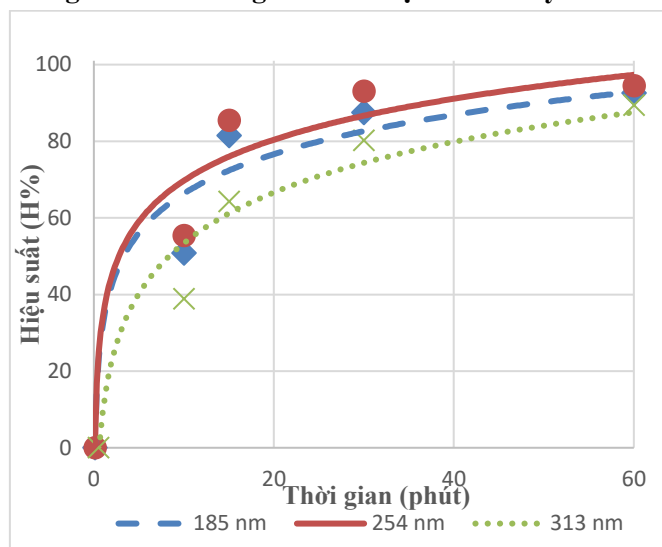
Nghiên cứu được tiến hành với các dung dịch DNT có nồng độ thay đổi từ 50,10 mg/L; 75,05; 100,37 mg/L, $C_{H_2O_2}/C_{Fe^{2+}} = 10$, pH = 3, đèn UV bước sóng $\lambda = 254$ nm, công suất 15 W trong thời gian phản ứng 60 phút được thể hiện tại hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ DNT ban đầu đến hiệu xử phân hủy trong hệ UV-Fenton.

Kết quả khảo sát ở hình 3 cho thấy sau 60 phút phản ứng, hiệu suất xử lý của hệ UV-Fenton đạt 100% tại nồng độ DNT ban đầu 50,10 mg/L, đạt 97,9% ở nồng độ DNT 75,05 mg/L và đạt 94,48% ở nồng độ 100,37 mg/L. Do đó, nồng độ DNT ban đầu ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý của hệ UV-Fenton trong khoảng thời gian khảo sát. Từ kết quả nghiên cứu lựa chọn nồng độ DNT ban đầu là 100,37 mg/L cho các khảo sát tiếp theo.

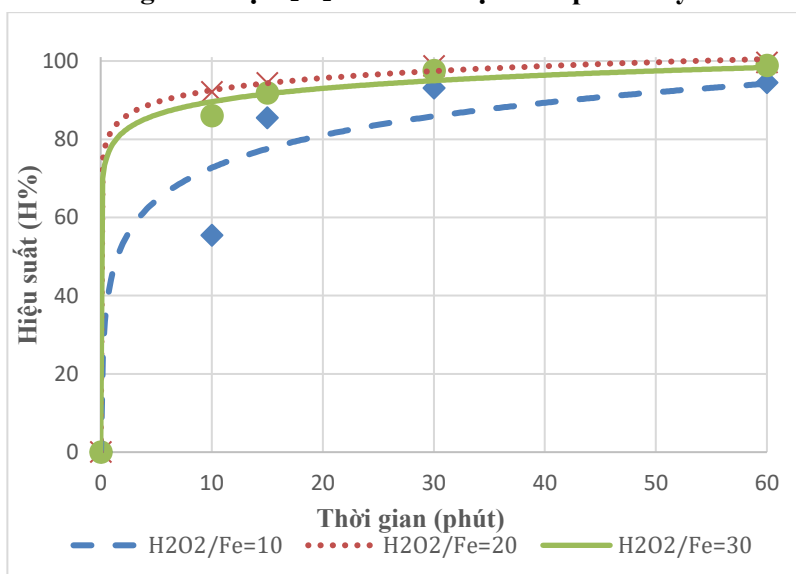
3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của bước sóng UV đến hiệu suất xử lý DNT



Hình 4. Ảnh hưởng của bước sóng đến hiệu suất phân hủy DNT trong hệ UV-Fenton.

Sau 60 phút, hiệu suất phân hủy DNT ở $\lambda = 185$ nm là 92,58%, ở $\lambda = 254$ nm là 94,48%, ở bước sóng $\lambda = 313$ nm là 89,4% với nồng độ DNT ban đầu bằng 100,37 mg/L. Kết quả tại hình 4 cho tại bước sóng $\lambda = 254$ nm hiệu suất xử lý DNT đạt giá trị cao nhất.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ H_2O_2/Fe^{2+} đến hiệu suất phân hủy DNT

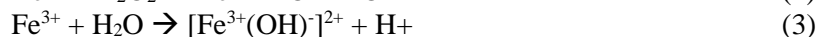
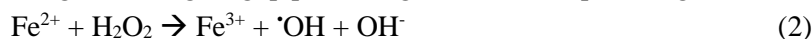


Hình 5. Ảnh hưởng của tỉ lệ H_2O_2/Fe^{2+} đến hiệu suất phân hủy DNT trong hệ UV-Fenton.

Kết quả khảo sát tại hình 5 cho thấy khi tăng tỉ lệ H_2O_2/Fe^{2+} từ 10 lên đến 20 thì hiệu suất xử

lý DNT sau 60 phút cũng tăng từ 94,48% lên 99,6%. Khi tiếp tục tăng nồng độ $H_2O_2/Fe^{2+}=30$, ta nhận thấy hiệu suất xử lý DNT sau 60 phút đạt 98,9% thấp hơn không đáng kể so với nồng độ $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$. Từ kết quả khảo sát trên cho thấy tại tỉ lệ $C_{H_2O_2}/C_{Fe^{2+}} = 20$ thì hiệu suất và tốc độ phân hủy của DNT đạt hiệu quả tốt nhất.

Tốc độ phản ứng DNT tăng khi tỷ lệ H_2O_2/Fe^{2+} tăng có thể giải thích: Khi tăng nồng độ H_2O_2 (tức tỷ lệ H_2O_2/Fe^{2+} tăng), số gốc OH^\bullet tự do tạo ra nhiều hơn. Mặt khác, Fe^{3+} dưới tác dụng của tia UV cũng sản sinh ra một lượng OH^\bullet đáng kể góp phần nâng cao hiệu suất phản ứng.



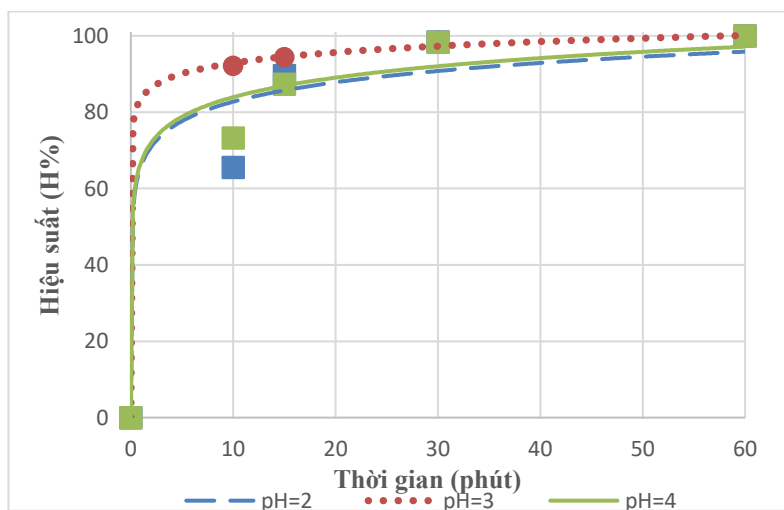
Tuy nhiên, khi nồng độ H_2O_2 tăng lên đã dẫn đến dư thừa và phản ứng với gốc OH^\bullet tạo thành từ đó làm giảm hiệu quả xử lý của hệ UV-Fenton [9]:



Với kết quả trên, việc lựa chọn tỷ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$ để nghiên cứu xử lý cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất phân hủy DNT

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất phân hủy DNT được thể hiện tại hình 6. Kết quả khảo sát cho thấy ở điều kiện pH = 3 tốc độ phân hủy hợp chất DNT diễn ra nhanh và hiệu suất xử lý đạt 99,6% tại thời điểm 30 phút với nồng độ DNT = 100,37 mg/L. Với pH = 2 và pH = 4 thì tốc độ phản ứng chậm hơn, hiệu suất phản ứng chỉ đạt 98,4% và 98,3% tại cùng thời điểm 30 phút. Kết quả nghiên cứu cho thấy, điều kiện tối ưu của hệ phản ứng là tại pH=3. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự tương đồng với nghiên cứu của Nguyễn Văn Hoàng và cộng sự [9].

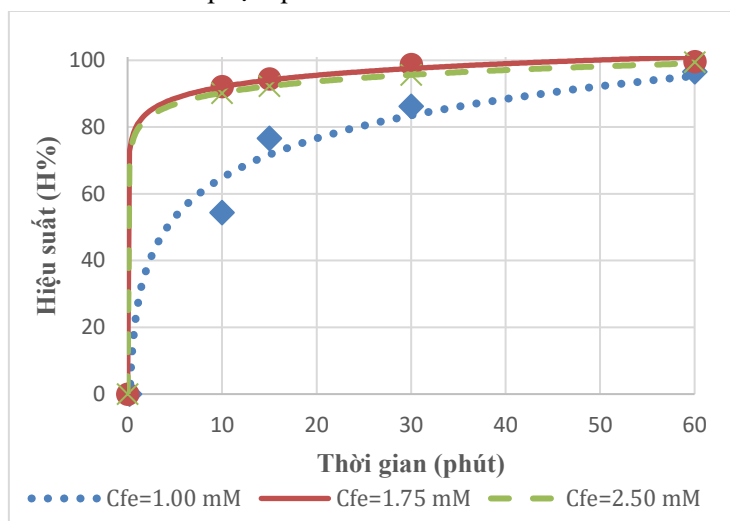


Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy DNT trong hệ UV-Fenton.

3.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} đến hiệu suất phân hủy DNT

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} đến hiệu suất phân hủy DNT được trình bày tại hình 6. Từ kết quả có thể thấy, trong 30 phút đầu hiệu quả xử lý đạt cao nhất khi sử dụng 1,75 mM Fe^{2+} . Trong khi đó, trường hợp sử dụng 2,50 mM Fe^{2+} , hiệu quả thấp hơn rõ rệt. Nguyên nhân là do ở giai đoạn đầu của quá trình, độ đục của dung dịch bị ảnh hưởng bởi nồng độ sắt. Sắt sunfat heptahydrat làm tăng độ đục, cản trở sự phát quang của đèn UV do đó ảnh hưởng đến hiệu

quả xử lý DNT trong nước. Tuy nhiên, sau 60 phút hiệu quả xử lý khi sử dụng nồng độ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,75 mM và 2,50 mM gần tương đương nhau. Như vậy, nồng độ sắt ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng đặc biệt là trong giai đoạn đầu của quá trình xử lý. Trong khi đó, ở trường hợp sử dụng 1,00 mM Fe^{2+} cho thấy phản ứng phân hủy DNT vẫn còn đang tiếp diễn, lượng H_2O_2 trong nước thải vẫn còn đủ lớn để tiếp tục quá trình.



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} đến hiệu suất phân hủy DNT trong hệ UV-Fenton.

4. KẾT LUẬN

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ DNT ban đầu, pH, tỉ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, bước sóng cho thấy hiệu suất xử lý DNT trong hệ UV-Fenton tại điều kiện tối ưu pH = 3, ánh sáng $\lambda = 254 \text{ nm}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 1,75 \text{ mM}$, tỉ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20$, nồng độ $C_{\text{DNT}}^0 = 100,37 \text{ mg/L}$ đạt 99,6%. Kết quả là cơ sở để tiến hành các nghiên cứu xử lý DNT trong nước thải phát sinh từ hoạt động sản xuất thuốc phóng, thuốc nổ.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài cấp BQP 2020-2023: Nghiên cứu xây dựng quy trình công nghệ xử lý nước thải chứa các chất hữu cơ bền phát sinh từ dây chuyền sản xuất TNT bằng giải pháp oxy hóa tiên tiến kết hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Xu, X., et al., "A comparative study on the treatment of 2,4-dinitrotoluene contaminated groundwater in the combined system: efficiencies, intermediates and mechanisms". *Science of The Total Environment*. **735**: p. 139161, (2020).
- [2]. Xu, W., et al., "Optimization of organic pollutants removal from soil eluent by activated carbon derived from peanut shells using response surface methodology". *Vacuum*. **141**: p. 307-315, (2017).
- [3]. Podlípna, R., B. Pospíšilová, and T. Vaněk, "Biodegradation of 2,4-dinitrotoluene by different plant species". *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **112**: p. 54-59, (2015).
- [4]. Paca, J., et al., "Aerobic biodegradation of 2,4-DNT and 2,6-DNT: Performance characteristics and biofilm composition changes in continuous packed-bed bioreactors". *Journal of Hazardous Materials*. **163**(2): p. 848-854, (2009).
- [5]. Takdastan, A., et al., "Removal of dinitrotoluene from petrochemical wastewater by Fenton oxidation, kinetics and the optimum experiment conditions". *SN Applied Sciences*. **1**(7): p. 794, (2019).
- [6]. Chen, W.-S. and C.-P. Huang, "Decomposition of nitrotoluenes in wastewater by sonoelectrochemical and sonoelectro-Fenton oxidation". *Ultrasonics Sonochemistry*. **21**(2): p. 840-845, (2014).
- [7]. Quảng, Đ.S., et al., "Nghiên cứu đặc điểm phản ứng phân hủy 2,4-dinitrotoluen, nitro glycerin trong môi trường nước bằng tác nhân fenton". *Vietnam Journal of Chemistry*. **53**(3): p. 348-351, (2015).

- [8]. Nguyễn, V.H., et al., "The effectiveness of TNT yellow wastewater treatment by using Photo-Fenton process". Journal of Military Science and Technology. **88**(88): p. 87-94, (2023).
- [9]. Nguyễn Văn Huống, P.S.T., Lê Minh Trí, Nguyễn Lê Tú Quỳnh, "Nghiên cứu xử lý TNT trong nước bằng hệ UV-fenton". Hóa học & Môi trường, (2022).

ABSTRACT

Study some factors affecting the efficiency of treatment of 2,4-Dinitrotoluene (DNT) in water by UV-fenton method

In this study, the influencing factors on the treatment process of 2,4-Dinitrotoluene (DNT) containing water using UV-Fenton process were evaluated in reaction time (0 - 60 minutes), including pH indicator, UV wavelength, molar ratio of H_2O_2/Fe^{2+} , initial concentration of ferrous and the initial concentration of DNT. The results showed that at the initial concentration $C_{DNT}^0 = 100,37$ mg/L, molar ratio of $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$, $C_{Fe^{2+}} = 1,75$ mM, $pH = 3$, UV wavelength $\lambda = 254$ nm, the treatment efficiency on DNT containing water reached 100% after a reaction time of 60 minutes.

Keywords: 2,4-Dinitrotoluen (DNT); UV- fenton.