

Nghiên cứu động học và khả năng khoáng hoá 2,4-dichlorophenoxyacetic trong môi trường nước bằng kỹ thuật điện hoá cao áp với sự xuất hiện plasma trên điện cực sắt

Nguyễn Văn Hoàng¹, Trần Văn Công^{1*}, Nguyễn Lê Tú Quỳnh¹,
Trần Thị Ngọc Dung², Nguyễn Đức Hùng²

¹Viện Công nghệ Mới, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

²Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

*Email liên hệ: tranvancong7902@gmail.com.

Nhận bài ngày 12/9/2021; Hoàn thiện ngày 10/11/2021; Chấp nhận đăng ngày 12/12/2021.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.76.2021.82-88>

TÓM TẮT

Kỹ thuật plasma điện hoá cao áp với sự xuất hiện plasma trên điện cực sinh ra các gốc tự do hoạt động và các tác nhân oxy hoá như $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , O_3 , tia UV có khả năng phân huỷ hợp chất hữu cơ 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D) trong môi trường nước. Bài báo này nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng phân huỷ 2,4-D và hiệu quả quá trình khoáng hoá thông qua chỉ số nhu cầu oxy hoá học (COD) và tổng hàm lượng cacbon hữu cơ trong dung dịch (TOC). Kết quả nghiên cứu cho thấy tốc độ phân huỷ 2,4-D phụ thuộc vào giá trị pH và độ dẫn điện. Giá trị COD giảm từ 106,0 mg/L xuống còn 2,2 mg/L. Tương tự, giá trị TOC giảm từ 6,1 mg/L xuống còn 2,1 mg/L sau 120 phút phóng điện, khả năng khoáng hoá thành CO_2 đạt đến 65,6%.

Từ khoá: Plasma lạnh; Điện một chiều cao áp; Gốc tự do $\cdot\text{OH}$; Xử lý 2,4-D; Điện cực sắt.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, công nghệ plasma lạnh được quan tâm nghiên cứu và sử dụng trong nhiều lĩnh vực, trong đó có lĩnh vực xử lý môi trường [1]. Có nhiều các kỹ thuật khác nhau để tạo plasma lạnh như kỹ thuật phóng điện màn chắn (DBD), kỹ thuật phóng điện xung một chiều (DC pulse), kỹ thuật phóng điện xung xoay chiều (AC pulse), kỹ thuật điện một chiều cao áp (DC), kỹ thuật vi sóng (microwave) [2]. Quá trình hình thành plasma lạnh đã tạo ra các gốc tự do hoạt động như $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$ và các tác nhân có hoạt tính cao như H_2O_2 , O_3 , O_2 cũng như tia UV được sinh ra khi plasma xuất hiện. Trong đó, gốc tự do hoạt động $\cdot\text{OH}$ có thể oxy hóa cao đến 2,80 V [3] có khả năng oxy hóa hầu hết các hợp chất hữu cơ kể cả các hợp chất hữu cơ khó phân huỷ. Trên thế giới, kỹ thuật plasma lạnh được sử dụng để xử lý các chất gây ô nhiễm như xử lý phẩm màu hữu cơ [4], xử lý các hợp chất phenol [5]. Thuốc trừ cỏ 2,4-D là hợp chất có độc tính cao ảnh hưởng đến con người và hệ sinh thái gần đây đã bị cấm sử dụng theo quyết định QĐ 278: BNN-PTNT. Đây cũng là hợp chất hữu cơ có vòng thơm và nguyên tử Cl trong vòng dẫn đến hợp chất có tính bền, khó phân huỷ trong môi trường. Có nhiều những công nghệ và phương pháp khác nhau để xử lý 2,4-D như công nghệ thiêu đốt ở nhiệt độ cao, công nghệ giải hấp nhiệt, công nghệ chôn lấp tích cực kết hợp với sinh học. Tuy nhiên, mỗi phương pháp xử lý có sự phù hợp với một đối tượng nhất định và công nghệ xử lý kèm theo có đặc điểm riêng phức tạp, giá thành cao. Để giải quyết vấn đề này, kỹ thuật plasma điện hóa điện áp cao dòng một chiều (DC) sử dụng điện cực sắt với công nghệ không quá phức tạp, khả năng xử lý nhanh 2,4-D trong môi trường nước được xem xét nghiên cứu. Quá trình xuất hiện plasma sinh ra tác nhân có hoạt tính cao được thể hiện qua các phương trình phản ứng sau [6]:

Phân huỷ nước:



Hình thành H_2O_2 :



Hình thành ozon:



Phản ứng xúc tác ozon:



Sự xuất hiện plasma tạo ra tia UV góp phần hình thành gốc tự do theo phản ứng (6) và ion hóa các hạt sắt nano hóa trị không Fe^0 thành ion Fe^{2+} theo phản ứng (7) góp phần nâng cao sự hình thành phản ứng Fenton trong dung dịch [7]:



Trên điện cực sắt, phản ứng điện hóa diễn ra quá trình hòa tan anot và các phản ứng hoá học trong dung dịch, đặc biệt là sự hình thành nano sắt hoá trị không và phản ứng Fenton tạo gốc tự do $^{\bullet}OH$ [8] diễn ra như sau:

Hòa tan anot:



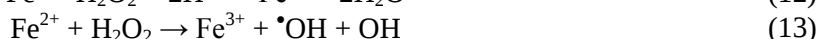
Khử hydro trên catot:



Tạo hạt nano:



Tạo gốc tự do hydroxyl theo phản ứng Fenton:



2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị nghiên cứu

Thiết bị nghiên cứu gồm máy biến áp điện áp cao dòng một chiều, điều khiển vô cấp, dây điện áp có giá trị từ 0 ÷ 20 kV. Điện cực anot và catot có kích thước giống nhau, có dạng hình trụ $\varnothing \times h = 3 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$, diện tích mặt điện cực là $7,06 \text{ mm}^2$, được đúc bằng lớp cách điện bên ngoài bằng keo epoxy. Bình phản ứng là ống thủy tinh hình trụ bao gồm hai lớp. Lớp bên trong chứa dung dịch phản ứng, lớp bên ngoài chứa nước được bơm tuần hoàn qua bể ổn nhiệt.

Độ dẫn và pH của nước cất cũng như dung dịch phản ứng được đo bằng thiết bị của hãng Hanna: HI 8733 và HI 8314 tương ứng. Cân phân tích Shimadzu ATX 224, Nhật có độ chính xác $\pm 0,1 \text{ mg}$ được sử dụng để pha chính xác dung dịch 2,4-D. Hàm lượng 2,4-D còn lại sau phản ứng được phân tích định lượng bằng sắc ký lỏng cao áp HPLC 1100 Agilent với đường chuẩn được xây dựng cho khoảng nồng độ 2,4-D nghiên cứu, giới hạn phát hiện LOD là $0,05 \text{ mg/L}$. Hiệu suất phân hủy theo thời gian được tính thông qua hàm lượng COD trong dung dịch qua công thức:

$$H(\%) = \frac{COD_0 - COD_t}{COD_0} \times 100\%$$

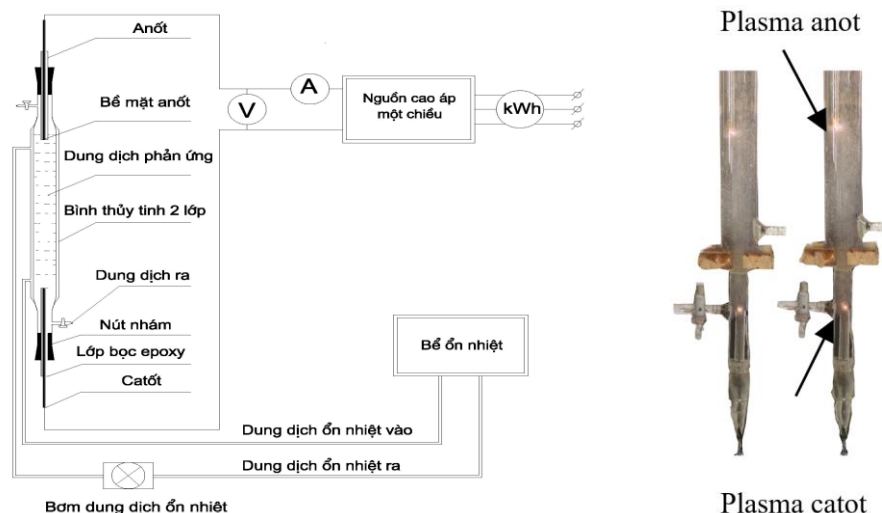
Trong đó:

$H(\%)$: Hiệu suất quá trình xử lý 2,4-D;

COD_0 : Nhu cầu oxi hóa hóa học khi chưa xử lý, mg/L ;

COD_t : Nhu cầu oxi hóa hóa học sau xử lý ở thời gian t phút, mg/L ,

COD được xác định bằng phương pháp SMEWW 5220C:2017. Đo tổng cacbon hữu cơ (TOC) trong dung dịch theo TCVN 6634:2000 được thực hiện trên thiết bị TOC-5000A, Shimadzu.



Hình 1. Mô hình thiết bị phản ứng điện hoá cao áp với sự xuất hiện plasma.

2.2. Hoá chất

Hoá chất 2,4-D, H_2SO_4 , NaOH được sử dụng của hãng Merck, Đức. Nước cất hai lần của phòng thí nghiệm có độ dẫn $1,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ và pH là 7. Nồng độ 2,4-D ban đầu được pha là $30 \text{ mg}/\text{L}$ trong nước cất hai lần và các hóa chất cần thiết khác.

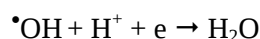
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu động học phân hủy axit 2,4-D

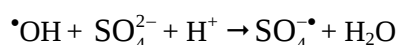
3.1.1. Nghiên cứu động học phân hủy 2,4-D phụ thuộc vào pH ban đầu

Giá trị pH có ảnh hưởng đến sự hình thành và tính chất của plasma điện hóa trong suốt quá trình phóng điện, ảnh hưởng đến độ dẫn điện trong dung dịch. Do đó, pH ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm. Điều chỉnh giá trị pH bằng dung dịch axit H_2SO_4 và dung dịch bazơ NaOH.

Nghiên cứu động học phân hủy 2,4-D trong dung dịch phụ thuộc vào thời gian với nồng độ ban đầu (C_0), nồng độ theo thời gian (C), kết quả nghiên cứu cho thấy sự phân hủy 2,4-D tuân theo đường giả định bậc 1 dạng $\ln(C/C_0) = -kt$. Nghiên cứu động học phân hủy ở các giá trị pH = 3, pH = 6, pH = 9 cho thấy tốc độ phân hủy 2,4-D phụ thuộc vào giá trị pH. Tốc độ phân hủy ở pH = 6 đạt giá trị 0,016 lớn hơn tốc độ phân hủy ở pH = 3 có giá trị là 0,009. Nguyên nhân của hiện tượng này là do ở môi trường pH thấp mật độ ion H^+ lớn dẫn đến khả năng tái hợp giữa gốc tự do $\cdot\text{OH}$ và ion H^+ diễn ra theo phản ứng:



Ngoài ra, khi sử dụng axit H_2SO_4 để thay đổi pH dẫn đến xảy ra phản ứng của gốc tự do $\cdot\text{OH}$ với anion SO_4^{2-} theo phương trình:

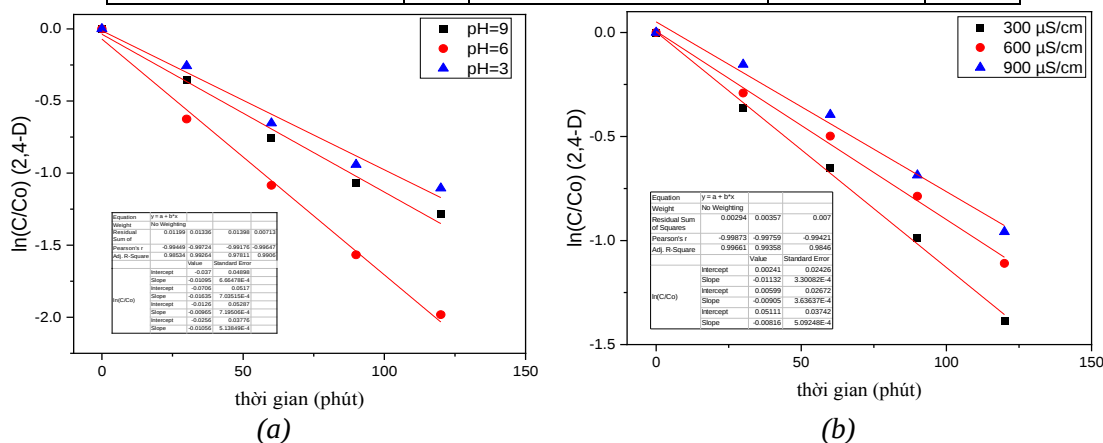


Gốc tự do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ được hình thành có thể oxi hóa thấp hơn thế oxi hóa của gốc tự do $\cdot\text{OH}$. Từ các phản ứng đã đề cập đến ở trên cho thấy hàm lượng gốc tự do $\cdot\text{OH}$ đã bị giảm xuống. Do đó,

hiệu suất phân hủy 2,4-D giảm khi độ pH giảm. Trong môi trường kiềm, khả năng hình thành gốc tự do $\cdot\text{OH}$ cũng giảm kéo theo hiệu suất phân hủy 2,4-D giảm khi pH tăng lên. Theo tác giả Bo Jiang và cộng sự [2] gốc tự do $\cdot\text{OH}$ là tác nhân oxi hóa electrophin có thể chuyển hóa nhanh sang dạng O^- trong môi trường kiềm mạnh. Như vậy, có thể thấy tốc độ phản ứng phụ thuộc vào pH của dung dịch (hình 2a). Kết quả phương trình tốc độ phản ứng giả định bậc 1 phân hủy 2,4-D phụ thuộc vào pH được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Phương trình tốc độ phản ứng giả định bậc một phân hủy 2,4-D phụ thuộc pH ban đầu.

Hệ phản ứng	pH	Phương trình động học $\ln(C/C_0) = -k_{bk} \cdot t$	k_{bk} (phút ⁻¹)	R^2
2,4-D/Plasma điện hóa	3	$y = -0,009x$	0,009	0,978
	6	$y = -0,016x$	0,016	0,992
	9	$y = -0,011x$	0,011	0,985

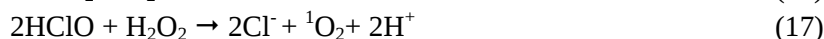


Hình 2. Thay đổi tốc độ phân hủy 2,4-D theo pH ban đầu (a) và theo độ dẫn điện (b) ở $V = 5 \text{ kV}$, $h = 300 \text{ mm}$, $C = 30 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$.

3.1.2. Nghiên cứu động học phân hủy 2,4-D phụ thuộc vào độ dẫn điện

Dung dịch 2,4-D ban đầu ở nồng độ 30 mg/L có độ dẫn điện ở 25°C là $38,8 \mu\text{S/cm}$. Nghiên cứu ảnh hưởng của độ dẫn điện được điều chỉnh khi thêm dung dịch muối NaCl vào dung dịch đã pha ở trên. Kết quả nghiên cứu cho thấy khi tăng độ dẫn điện của dung dịch thì hiệu suất phân hủy giảm xuống. Kết quả thí nghiệm cho thấy hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả P. Sunka và cộng sự [9], khi độ dẫn điện tăng, cường độ vạch phổ của gốc tự do $\cdot\text{OH}$ giảm, nghĩa là hàm lượng gốc tự do $\cdot\text{OH}$ giảm xuống.

Như vậy có thể thấy, mặc dù độ dẫn điện tăng, khả năng plasma xuất hiện sớm nhưng hiệu suất phân hủy 2,4-D lại giảm xuống. Nguyên nhân giảm hiệu suất phân hủy do hiệu ứng dập tắt gốc tự do $\cdot\text{OH}$ của anion Cl^- có trong muối dẫn đến giảm hiệu suất phân hủy đối với 2,4-D. Hiệu ứng dập tắt hình thành theo cơ chế sau:



Nghiên cứu động học phân hủy 2,4-D phụ thuộc vào độ dẫn dung dịch bằng cách cho thêm muối NaCl vào để điều chỉnh độ dẫn điện về các giá trị là 300, 600, 900 $\mu\text{S/cm}$ cho thấy độ dẫn điện càng cao thì tốc độ phản ứng phân hủy 2,4-D, 2,4,5-T càng giảm.

Bảng 2. Phương trình tốc độ phản ứng giả định bậc một phân hủy 2,4-D phụ thuộc độ dẫn điện.

Hệ phản ứng	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Phương trình động học $\ln(C/C_0) = -k_{bk} \cdot t$	k_{bk} (phút ⁻¹)	R^2
2,4-D/Plasma điện hóa	300	$y = -0,011x$	0,011	0,996
	600	$y = -0,009x$	0,009	0,993
	900	$y = -0,008x$	0,008	0,984

Nguyên nhân hằng số tốc độ phân hủy giảm là do anion Cl^- ái điện tử đã dập tắt và làm giảm khả năng hình thành gốc tự do $\cdot\text{OH}$. Một nguyên nhân khác nữa là khi độ dẫn điện tăng thì điện trường lại giảm xuống làm trạng thái ion hoá của các hạt mang điện trong hệ giảm. Chính bởi những lý do nêu trên mà tốc độ phản ứng phân hủy 2,4-D (hình 2b) sẽ giảm xuống khi tăng độ dẫn điện bằng muối NaCl. Kết quả phương trình tốc độ giả định bậc 1 phân hủy 2,4-D được trình bày trong bảng 2.

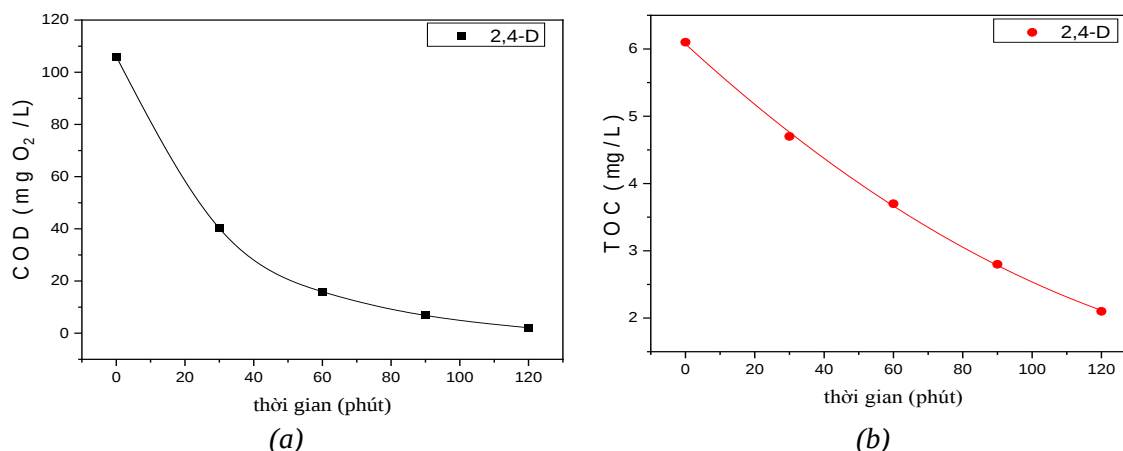
3.2. Nghiên cứu khả năng phân hủy axit 2,4-D

3.2.1. Nghiên cứu chỉ số COD trong dung dịch

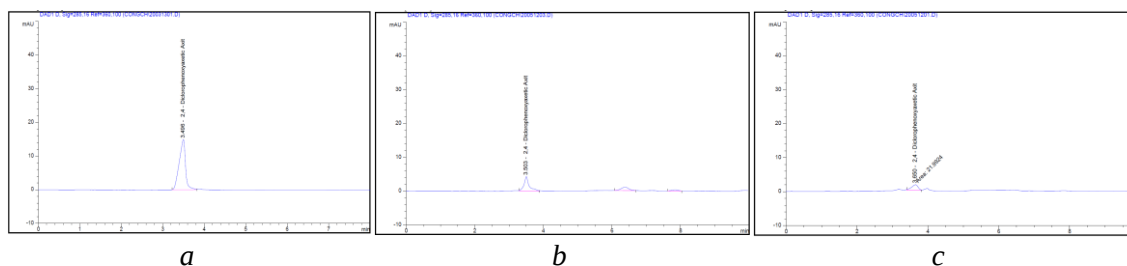
Chỉ số COD phản ánh số mg oxy cần thiết để oxy hoá các chất hữu cơ có mặt trong dung dịch. Chỉ số COD cao chứng tỏ hàm lượng chất hữu cơ có trong dung dịch lớn. Nói cách khác chỉ số COD phản ánh mức độ chuyển hoá và phân hủy các chất hữu cơ. Giá trị A và B của COD theo QCVN 40:2011/BTNMT về nước thải công nghiệp sau quá trình xử lý được phép thải vào môi trường là 75 và 150 mg/L. Trong khi đó, giá trị COD đo được trước khi xử lý của 2,4-D với nồng độ 30 mg/L là 106 mg/L. Sau thời gian xử lý 30, 60, 90 và 120 phút trong miền khảo sát tối ưu, COD của dung dịch 2,4-D giảm xuống với giá trị lần lượt là 40,2 mg/L, 15,9 mg/L, 6,8 mg/L và 2,2 mg/L (hình 3a). Như vậy, có thể thấy giá trị COD giảm mạnh theo thời gian sau 120 phút từ 106 mg/L đối với 2,4-D chỉ còn 2,2 mg/L, hiệu suất xử lý 2,4-D đạt 98,0%. Chỉ số COD đạt được giá trị cho phép thải vào môi trường theo QCVN 40:2011/BTNMT. Kết quả phân tích giá trị COD giảm theo thời gian đường trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Xác định nhu cầu oxy hoá học trong dung dịch.

Thời gian (phút)	0	30	60	90	120
COD _{2,4-D} (mg/L)	106,0	40,2	15,9	6,8	2,2
H(%)	0	62,0	85,0	93,6	98,0



Hình 3. Thay đổi giá trị COD (a) và TOC (b) theo thời gian xử lý của dung dịch 2,4-D ở $V=5\text{ kV}$, $h=300\text{ mm}$, $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $EC=38,8\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$.



Hình 4. Phổ HPLC của 2,4-D khi chưa xử lý bằng plasma điện hóa (a), sau khi xử lý bằng plasma điện hóa 60 phút (b) và sau khi xử lý bằng plasma điện hóa 90 phút (c).

3.2.2. Nghiên cứu chỉ số TOC trong dung dịch

Quá trình phân hủy 2,4-D bằng plasma điện hóa dẫn đến các hợp chất này bị phân hủy thành các axit hữu cơ. Các axit hữu cơ này tiếp tục bị phân hủy thành CO_2 và H_2O . Đo hàm lượng tổng cacbon hữu cơ trong dung dịch TOC sẽ xác định chính xác hàm lượng tổng cacbon hữu cơ có mặt trong dung dịch để đánh giá khả năng khoáng hóa của chất hữu cơ ô nhiễm. Kết quả phân tích TOC cho thấy tổng hàm lượng các bon hữu cơ ban đầu khi chưa xử lý bằng plasma là 6,1 mg/L. Đo độ giảm TOC của dung dịch 2,4-D theo thời gian sau 30, 60, 90 và 120 phút đạt được các giá trị lần lượt là 4,7 mg/L, 3,7 mg/L, 2,8 mg/L, 2,1 mg/L. Hiệu suất khoáng hóa giảm theo thời gian. Hiệu suất khoáng hóa sau thời gian 120 phút đạt được là 65,6% (hình 3b). Kết quả xác định tổng hàm lượng cacbon hữu cơ trong dung dịch giảm theo thời gian được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Xác định tổng các bon hữu cơ trong dung dịch.

Thời gian (phút)	0	30	60	90	120
TOC _{2,4-D} (mg/L)	6,1	4,7	3,7	2,8	2,1
H (%)	0	22,9	39,3	54,1	65,6

4. KẾT LUẬN

Phương pháp plasma điện hóa điện áp cao dòng một chiều với sự xuất hiện của plasma trên điện cực anot và điện cực catot đã tạo ra các tác nhân hoạt tính cao, đặc biệt là gốc tự do hoạt động $\cdot\text{OH}$ có thế oxy hóa lớn 2,80 V đã oxy hóa hợp chất hữu cơ bền có vòng thơm và có nguyên tử Cl trong vòng benzen như 2,4-D. Quá trình oxy hóa phân hủy 2,4-D được xác định tuân theo đường giả định bậc 1 phụ thuộc vào giá trị pH và độ dẫn điện ban đầu của dung dịch. Tốc độ phản ứng ở giá trị pH=6 lớn hơn tốc độ phản ứng ở pH=3 và pH=9. Độ dẫn điện được điều chỉnh bằng dung dịch muối NaCl cho thấy ở độ dẫn điện càng cao thì tốc độ phân hủy 2,4-D lại càng giảm. Khả năng oxy hóa 2,4-D tính thông qua chỉ số COD đạt 98,0%, cũng vậy chỉ số khoáng hóa 2,4-D đạt 65,6% sau 120 phút xử lý.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Đức Hùng, “Phản ứng điện hoá tại điện áp cao với plasma điện cực”, Tạp chí Hoá học, **T.50** (ĐB) (2012), tr. 103-111.
- [2]. Bo Jiang, Jingtang Zheng, Shi Qiu, Mingbo Wu, Qinhuai Zhang, Zifeng Yan, Qingzhong Xue, “Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation”, Chemical Engineering Journal, **Vol.236** (2014), pp. 348-368.
- [3]. Bing Sun, Masayuki Sato, J. Sid Clements, “Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water”, Journal of Electrostatics, **Vol.39** (1997), pp. 189-202.
- [4]. A. EL-Tayeb, A.H. EL-Shazly, M. F. Elkady, A. Abdel-Rahman, “Simulation and experimental study for degradation of organic dyes using dual pin-to-plate corona discharge plasma reactors for

- industrial wastewater treatment*", Wiley Online Library (2016), doi:10.1002/ctpp.201500080.
- [5]. M. Dors, E. Metel, J. Mizeraczyk, "Phenol degradation in water by pulsed streamer corona discharge and fenton reaction", International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, **Vol.1**, No.1 (2007), pp. 76-81.
- [6]. P. Manoj Kumar Reddy and Ch. Subrahmanyam, "Green approach for wastewater treatment degradation and mineralization of aqueous organic pollutants by discharge plasma", Ind. Eng. Chem. Res, **Vol.51** (2012), pp. 11097-11103.
- [7]. Jong-Kwon Ima, Hyun-Seok Sonb, Kyung-Duk Zoha, "Perchlorate removal in Fe^0/H_2O systems: Impact of oxygen availability and UV radiation", Journal of Hazardous Materials. **Vol. 192** (2011), pp. 457-464.
- [8]. Quixing Xia, Zhaohua Jiang, Jiankang Wang, Zhongping Yao, "A facile preparation of hierarchical dendritic zero valent iron for Fenton-like degradation of phenol", Catalysis Communications, **Vol.100** (2017), pp.57-61.
- [9]. P. Sunka, V. Babicky, M. Clupek, P. Lukes, M. Simek, J. Schmidt, M. Cernak, "Generation of chemically active species by electrical discharges in water", Plasma Sources Sci. Technol. **Vol.8** (1999), pp. 258-265.

ABSTRACT

RESEARCHING THE DECOMPOSITION KINETICS OF ACID 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC IN AN AQUEOUS ENVIRONMENT BY DC HIGH VOLTAGE ELECTRICAL TECHNOLOGY WITH THE PLASMA APPEARANCE ON THE IRON ELECTRODE

The DC high voltage electrochemical plasma with the appearance of plasma on the electrodes generates active free radicals and oxidizing agents such as $\bullet OH$, H_2O_2 . These agents cause the efficient decomposing of 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D) organic compounds in the aqueous environment. This paper studied some factors affecting the rate of 2,4-D degradation reaction and mineralization efficiency through chemical oxygen demand index (COD) and total organic carbon index (TOC) content in aqueous solution over time. The research results showed that the decomposition reaction rate of 2,4-D depended on the electrical conductivity and the value of pH. The COD value decreased from 106.0 mg/L to 2.2 mg/L. Similarly, the TOC value decreased from 6.1 mg/L to 2.1 mg/L after 120 minutes of discharge, the ability mineralization of 2,4-D to CO_2 reached 65.6 percent.

Keywords: Cold plasma; High voltage direct current; $OH\bullet$ free radicals; 2,4-D treatment; Iron electrode.