



Nghiên cứu xử lý axit styphnic trong nước bằng hệ UV-H₂O₂/Nano TiO₂

Nguyễn Mạnh Khải^{1,*}, Nguyễn Văn Huồng², Nguyễn Thị Ngọc Ánh¹, Vũ Đức Lợi³

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Công nghệ mới, Viện Khoa học và Công nghệ Quân Sự, 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Hóa Học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 15 tháng 10 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 12 tháng 12 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 13 tháng 12 năm 2018

Tóm tắt: Nghiên cứu này tập trung vào việc khảo sát khả năng ứng dụng chất xúc tác quang nano TiO₂ vào quá trình oxy hóa nâng cao UV-H₂O₂ để xử lý axit styphnic (TNR) trong nước thải của các cơ sở sản xuất thuốc phóng, thuốc gởi nỏ quốc phòng. Các ảnh hưởng bởi thời gian phản ứng (0-90 phút), pH, bước sóng đèn UV, tỉ lệ mol H₂O₂/TiO₂, nhiệt độ, nồng độ chất ban đầu đến hiệu suất xử lý TNR được đánh giá. Kết quả nghiên cứu cho thấy tại điều kiện C^o_{TNR} = 154,40 mg/L, tỉ lệ mol H₂O₂/TiO₂=15, pH = 3, λ= 313nm, 100% TNR bị xử lý sau thời gian phản ứng 90 phút. Nhiệt độ trong khoảng 30-50°C không làm ảnh hưởng đáng kể đến vận tốc và hiệu suất xử lý TNR.

Từ khóa: TNR, axit styphnic, UV- H₂O₂, nano TiO₂, loại bỏ.

1. Mở đầu

Axit styphnic (TNR) có công thức phân tử C₆H₃N₃O₈; khối lượng phân tử: 245,11 đvC, tinh khiết tồn tại ở dạng ở dạng tinh thể hình lục giác màu vàng, là một axit mạnh và là một chất nổ nhạy cảm thấp. Axit styphnic phát sinh từ dây chuyền sản xuất thuốc phóng, thuốc gởi nỏ [1, 2].

TNR được xếp trong danh sách 429 các chất độc nguy hại cần được xử lý. TNR gây hại cho hệ thần kinh, chủ yếu lên máu, phá vỡ quá trình cung cấp oxy cho cơ thể và có thể gây bệnh viêm da. Dấu hiệu đặc trưng khi bị ngộ độc TNR là chóng mặt, đau đầu [1]. Hiện nay, để xử lý các hợp chất nitrophenol người ta đã thử nghiệm áp dụng nhiều giải pháp công nghệ khác nhau như sử dụng chất hấp phụ, phương pháp sinh học, oxy hóa và oxy hóa nâng cao [1, 2]. Gần đây, nhiều công trình nghiên cứu đã chứng minh rằng các chất hữu cơ bền, khó phân hủy bởi tác nhân hóa học và vi sinh, xong có thể được loại bỏ bằng quá trình oxy hóa tiên

*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-24-38584995.

Email: khainm@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuces.4313>

tiến [3]. Việc sử dụng nano TiO_2 trong các hệ oxy hóa nâng cao để xử lý TNR cũng là một hướng nghiên cứu được quan tâm bởi khả năng hấp thụ, tính xúc tác oxy hóa cao của nó. Đồng thời TiO_2 là vật liệu rất bền, không độc hại, không gây ô nhiễm môi trường, có khả năng diệt khuẩn và tái sử dụng được [4, 5]. Chính vì vậy việc áp dụng phương pháp oxy hóa nâng cao để xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy đang được nghiên cứu và ứng dụng trong các nhà máy quốc phòng.

Bản chất của quá trình quang xúc tác là quá trình quang hóa gián tiếp, chất xúc tác TiO_2 nano nhận năng lượng bức xạ UV hình thành các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh. Hai tác nhân này rất linh động, chúng có thể tham gia với nước và oxy không khí để tạo ra các gốc tự do hydroxyl $\cdot\text{OH}$ và $\text{O}_2\cdot$ [4, 5, 6]. Chính các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ này phản ứng với nhiều chất hữu cơ (RH) tạo thành gốc hữu cơ có khả năng phản ứng cao, các sản phẩm này tiếp tục tham gia các phản ứng thứ cấp tạo thành CO_2 , H_2O , N_2 và gốc NO_3^- [4-6].

Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như tỉ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$, pH, nhiệt độ, bước sóng đèn UV, nồng độ chất ban đầu đến hiệu suất xử lý TNR trong nước.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị

- Dung dịch TNR trong môi trường nước cất ở các nồng độ khác nhau (50,9; 100,5; 154,4; 200,3 mg/L).

- Nano TiO_2 , H_2O_2 , đèn UV công suất 15W bước sóng 185, 254, 313 nm.

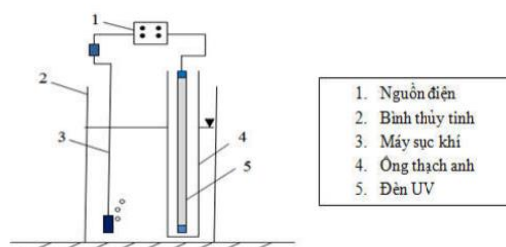
- pH của dung dịch mẫu nghiên cứu được điều chỉnh bằng cách thêm vào lượng vừa đủ dung dịch H_2SO_4 0,1M hoặc dung dịch NaOH 0,1M.

- Các dung môi: axetonitril, etanol, metanol, *n*-hexan có độ sạch dùng cho phân tích HPLC (Merck).

- 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. Điều kiện đo: Cột Cacbonax (200 x 4 mm), tỷ lệ pha động Axetonitril/ H_2O = 65/35 (theo thể tích), áp suất: 280 bar, tín hiệu đo $\lambda = 420$ nm, tốc độ dòng: 0,35 ml/phút, thời gian lưu 3,0 phút.

2.2. Mô hình thực nghiệm

Mô hình thí nghiệm gồm bình thủy tinh trong suốt dung tích 5 lít đáy bằng, miệng rộng đã lắp sẵn nhiệt kế, cửa theo dõi pH, ống thạch anh, đèn UV, sục khí sạch như hình 1.



Hình 1. Mô hình thiết bị thực nghiệm hệ $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2\text{-TiO}_2$.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ đến khả năng phân hủy TNR bằng hệ $\text{UV-H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ được tiến hành ở cùng điều kiện $C^{\circ}_{\text{TNR}} = 154,40$ mg/L, pH = 3, $C_{\text{TiO}_2} = 8,75 \times 10^{-4}$ M, $\lambda = 313$ nm, thay đổi tỷ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ lần lượt bằng 5; 10; 15; 20.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng phân hủy TNR/ $\text{UV-H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ được tiến hành ở cùng điều kiện $C^{\circ}_{\text{TNR}} = 154,40$ mg/L, $C_{\text{TiO}_2} = 8,75 \times 10^{-4}$ M, $\lambda = 313$ nm, tỷ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2 = 15$, pH thay đổi bằng 3; 5; 7; 9.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng phân hủy TNR/ $\text{UV-H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ được tiến hành ở cùng điều kiện $C^{\circ}_{\text{TNR}} = 154,40$ mg/L, pH = 3, $\lambda = 313$ nm, tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2 = 15$, thay đổi nhiệt độ tại 30°C, 40°C và 50°C.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của bước sóng đèn đến khả năng phân hủy TNR/ $\text{UV-H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ được tiến hành ở cùng điều kiện

$C_{TNR}^0 = 154,40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3$, $C_{TiO_2} = 8,75 \times 10^{-4} \text{ M}$, thay đổi bước sóng lần lượt bằng 185, 254, 313 nm.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến khả năng phân hủy TNR/UV- H_2O_2 /TiO₂ được tiến hành ở cùng điều kiện $C_{TNR}^0 = 154,40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3$, $\lambda = 313 \text{ nm}$, thay đổi nồng độ TNR ban đầu với các giá trị 50,9; 100,5; 154,4; 200,3 mg/L.

2.3. Phân tích mẫu và đánh giá kết quả

Nồng độ TNR trong nước bằng hiển thị HPLC. Công thức tính hiệu suất, tốc độ phản ứng như sau [1, 2]

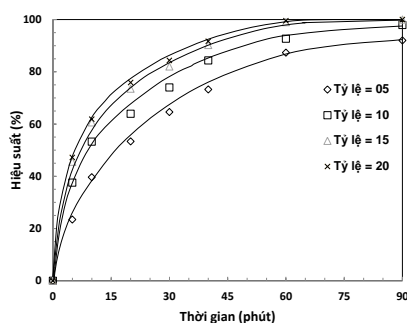
$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 (\%);$$

$$V_{tb} = \frac{C_{t1} - C_{t2}}{t2 - t1} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} / \text{phút} \right)$$

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ H_2O_2 /TiO₂ đến hiệu suất phân hủy TNR.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ H_2O_2 /TiO₂ đến hiệu suất phân hủy TNR được trình bày tại Hình 2.

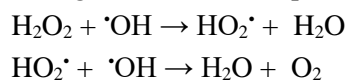


Hình 2. Ảnh hưởng của tỉ lệ H_2O_2 /TiO₂ đến hiệu suất phân hủy TNR trong hệ TNR/UV- H_2O_2 /TiO₂.

Tỷ lệ H_2O_2 /TiO₂ tương quan thuận với hiệu quả phân hủy TNR tại cùng thời gian phản ứng. Kết quả khảo sát tại Hình 2 cho thấy khi giữ nguyên nồng độ TiO₂, tăng nồng độ H_2O_2 từ $4,375 \times 10^{-3} \text{ M}$ lên $13,125 \times 10^{-3} \text{ M}$ (tỷ lệ $C_{H_2O_2}/C_{TiO_2} = 15$) thì hiệu suất của quá trình

phân hủy TNR sẽ tăng theo. Khi tiếp tục tăng nồng độ của H_2O_2 lên $17,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ (tỷ lệ $C_{H_2O_2}/C_{TiO_2} = 20$) nhận thấy hiệu suất của TNR không thay đổi nhiều so với nồng độ H_2O_2 là $13,125 \times 10^{-3} \text{ M}$. Từ kết quả khảo sát trên cho thấy tỷ lệ của $C_{H_2O_2}/C_{TiO_2} = 15$ và 20 thì hiệu suất và tốc độ phân hủy của TNR đạt giá trị cao hơn còn lại và tương đương nhau. Đặc biệt sau 60 phút phản ứng thì hiệu suất bằng nhau.

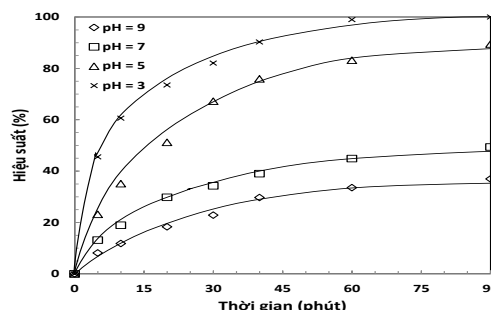
Vận tốc phản ứng TNR tăng khi nồng độ H_2O_2 tăng có thể giải thích như sau: Khi tăng nồng độ H_2O_2 (tức tỷ lệ H_2O_2/TiO_2 tăng), số gốc $\cdot\text{OH}$ tự do tạo ra nhiều hơn. Mặt khác, TiO₂ dưới tác dụng của tia UV cũng sản sinh ra một lượng $\cdot\text{OH}$ đáng kể góp phần nâng cao hiệu suất phản ứng. Tuy nhiên, khi nồng độ H_2O_2 quá cao dẫn đến lượng H_2O_2 dư tác dụng với các gốc $\cdot\text{OH}$ làm giảm các tác nhân phản ứng:



Với kết quả trên, việc lựa chọn tỷ lệ H_2O_2 /TiO₂ = 15 để nghiên cứu xử lý cho các thí nghiệm tiếp theo là hợp lý. Nếu áp dụng tỷ lệ H_2O_2 /TiO₂ = 20 mặc dù trong giai đoạn đầu hiệu suất phản ứng cao hơn chút ít nhưng phải dùng lượng H_2O_2 lớn hơn, dẫn đến việc còn dư H_2O_2 trong dung dịch làm giảm các tác nhân phản ứng.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất phân hủy TNR.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất phân hủy TNR được thể hiện tại Hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy TNR trong hệ UV- H_2O_2 /TiO₂

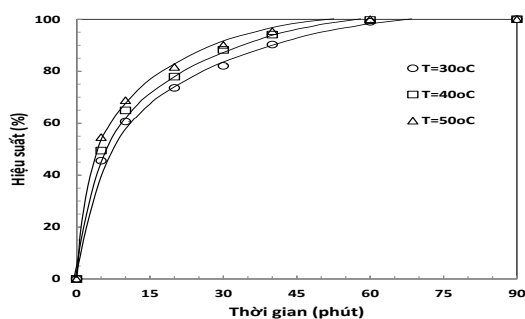
Kết quả khảo sát cho thấy ở điều kiện pH=3 tốc độ phân hủy hợp chất TNR diễn ra nhanh và hiệu suất xử lý đạt 100,0% tại thời điểm 90 phút với nồng độ TNR=154,4 mg/L. Với pH=7 và pH=9 thì tốc độ phản ứng chậm, hiệu suất phản ứng chỉ đạt 49,39% và 36,97% tại thời điểm 90 phút.

Độ chuyển hóa TNR tăng trong môi trường axit (pH=3) có thể giải thích như sau: O₂ trong nước sẽ nhận e từ bề mặt TiO₂ tạo thành O₂⁻, O₂⁻ lại tiếp tục tác dụng với H⁺ và 1e trở thành H₂O₂, H₂O₂ giảm 1e sinh ra OH[•]. Chính các gốc tự do OH[•] này phản ứng với TNR tạo thành gốc hữu cơ có khả năng phản ứng cao, các sản phẩm này tiếp tục tham gia các phản ứng thứ cấp tạo thành CO₂, H₂O, N₂ và gốc NO₃⁻.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy TNR

Kết quả được nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy TNR được thể hiện tại Hình 4.

Mặc dù năng lượng nhiệt không đủ để kích hoạt bề mặt TiO₂ nhưng hầu hết các nghiên cứu cho rằng sự gia tăng nhiệt độ thúc đẩy sự tái tổ hợp và hấp phụ các hợp chất hữu cơ lên bề mặt TiO₂. Vì vậy nên khi tăng nhiệt độ, quá trình phân hủy TNR cũng đạt hiệu quả cao hơn. Hình 4 cho thấy tại nhiệt độ 50°C tốc độ và hiệu suất phân hủy của TNR là lớn nhất, khi giảm nhiệt độ xuống 40°C và 30°C thì tốc độ và hiệu suất phân hủy TNR giảm dần. Tuy nhiên việc tăng nhiệt độ lên 50°C hiệu suất phân hủy TNR cũng không tăng nhiều.

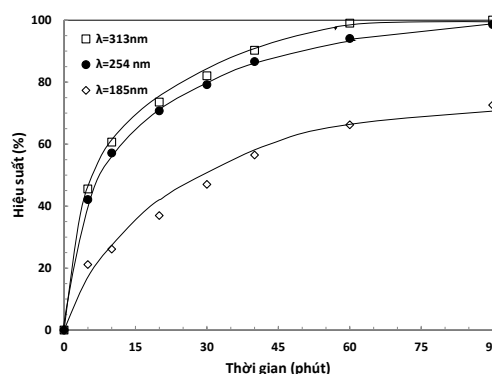


Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy TNR trong hệ UV-H₂O₂/TiO₂.

3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của bước sóng đến hiệu suất phân hủy TNR

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của bước sóng UV đến hiệu suất phân hủy TNR được trình bày tại Hình 5.

Sau 90 phút, hiệu suất phân hủy TNR ở λ= 185nm là 72,59%, ở λ= 254nm là 98,59%, ở bước sóng 313nm là 100%. Điều này được giải thích do độ hấp thụ của TiO₂ ở bước sóng 385nm, nên càng gần khoảng hấp thụ này, càng nhiều phân tử TiO₂ được kích thích tạo các e và lỗ trống quang sinh, từ đó tạo ra các gốc OH[•] nhiều hơn, Từ đó hiệu suất phân hủy TNR cao hơn khi ở bước sóng 313nm.

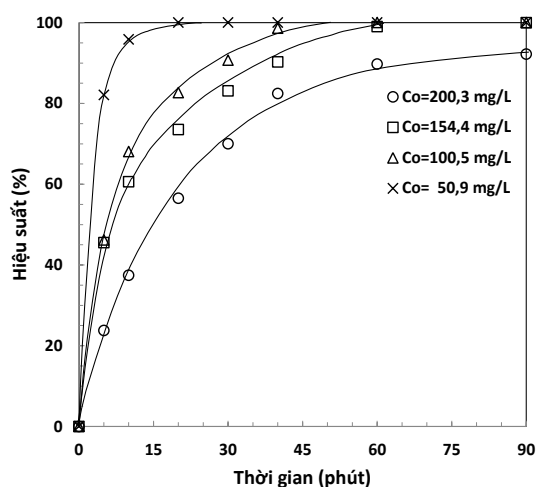


Hình 5. Ảnh hưởng của bước sóng đến hiệu suất phân hủy TNR trong hệ UV-H₂O₂/TiO₂

3.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ TNR ban đầu

Nghiên cứu được tiến hành với các dung dịch TNR có nồng độ thay đổi từ 50,9 mg/L – 200,3 mg/L, hàm lượng TiO₂ là 8,75x10⁻⁴M, pH = 3, T = 30°C, λ = 313 nm, thời gian phản ứng 90 phút.

Hình 6 cho thấy tại nồng độ 50,9 mg/L, TNR bị phân hủy nhanh nhất và cần ít thời gian nhất. Khi tăng dần nồng độ TNR lên thì hiệu suất và tốc độ phân hủy cũng giảm theo. Tại nồng độ 200,3 mg/L TNR ở 20 phút đầu, hiệu suất phân hủy TNR chỉ có 54,50%, trong khi TNR phân hủy 100% (tăng gần gấp 2 lần) với nồng độ ban đầu là 50,9 mg/L.



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ TNR ban đầu đến hiệu suất phân hủy TNR trong hệ UV-H₂O₂/TiO₂

Với một tỷ lệ H₂O₂/TiO₂, pH, bước sóng, nhiệt độ xác định, hiệu suất phân hủy TNR còn phụ thuộc vào nồng độ TNR trong nước.

So sánh hiệu suất phân hủy TNR trong nước khi sử dụng một số hệ oxy hóa nâng cao (Bảng 1).

Bảng 1. Kết quả nghiên cứu tại các hệ trước và sau quá trình xử lý TNR

Thông số	Giá trị ban đầu (mg/L)	Kết quả nghiên cứu (hiệu suất %)			
		UV - Fenton	UV - H ₂ O ₂	UV - TiO ₂	UV - H ₂ O ₂ /TiO ₂
TNR	154,40	100%	75,2%	80,1%	100%
COD	160,3	100%	60,5%	66,4%	95,69%

Từ kết quả nêu tại Bảng 1 cho thấy hiệu suất phân hủy TNR giảm dần theo dãy sau: TNR/ UV - TiO₂ < TNR/ UV - H₂O₂ < TNR/ UV - H₂O₂/TiO₂ < TNR/ UV - Fenton. So sánh giữa hai quá trình UV- Fenton và quá trình quang xúc tác UV- H₂O₂/TiO₂ để xử lý TNR ta thấy hệ UV- Fenton cho thời gian và tốc độ phân hủy nhanh hơn khi sử dụng TiO₂[1]. Tuy nhiên khi sử dụng hệ Fenton cũng có nhiều bất lợi như tạo ra nhiều sản phẩm phụ trong quá trình xử lý, tạo nhiều cặn Fe(OH)₃↓ ảnh hưởng

đến quá trình sục khí, tạo lượng bùn lớn. Sử dụng TiO₂ nano làm chất xúc tác trong hệ UV-H₂O₂/TiO₂ để xử lý TNR tuy có thời gian xử lý (90 phút) lâu hơn hệ Fenton (60 phút) nhưng cũng có nhiều ưu điểm vượt trội như không độc, rẻ tiền, không tạo cặn, dung dịch sau phản ứng không tạo sản phẩm phụ (do TiO₂ có tính khử cao hơn Fe²⁺).

Mặt khác TiO₂ có khả năng hấp thụ, tính xúc tác oxy hóa cao, đồng thời TiO₂ là chất liệu rất bền, không độc hại, khả năng diệt khuẩn cao và đặc biệt là khả năng tái sử dụng. Do vậy, cần phát triển các mô hình công nghệ sử dụng UV-H₂O₂/TiO₂ để xử lý nguồn nước nhiễm TNR.

4. Kết luận

Axit styphnic có khả năng bị loại bỏ trong môi trường nước bởi hệ UV-H₂O₂/Nano TiO₂ với hiệu suất và tốc độ phân hủy cao. Tỷ lệ H₂O₂/TiO₂ tương quan thuận với hiệu quả phân hủy TNR. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất xử lý TNR trong hệ UV-H₂O₂/Nano TiO₂ với nồng độ C⁰_{TNR} = 154,4 mg/l đạt 100% với điều kiện tối ưu ở môi trường pH=3, tỷ lệ H₂O₂/TiO₂ = 15, bước sóng UV λ = 313 nm, thời gian xử lý 90 phút. Quá trình nghiên cứu cho thấy nhiệt độ không ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất và tốc độ phân hủy TNR trong nước.

Tài liệu tham khảo

- [1] Đỗ Bình Minh (2015), Nghiên cứu đặc điểm quá trình chuyển hóa trong môi trường nước của các hợp chất nitrophenol trong một số hệ oxy hóa nâng cao kết hợp bức xạ UV, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.
- [2] Do Ngọc Khue, Nguyen Van Chat, Do Binh Minh (2013), Degradation and mineralization of 2,4,6-trinitroresorcine in various photochemical systems, Materials Science and Engineering, P. 1975-1982
- [3] Meng Nan Chong, et al. (2010), Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, Water research, 44, 2997-3027.

- [4] Keiichi Tanaka, et al. (1997), Photocatalytic degradation of mono-, di- and trinitrophenol in aqueous TiO₂suspension, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 122, 67-74.
- [5] Manoj A. Lazar, et al. (2012), Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent update, Catalysts, 2, 572 - 601.
- [6] Munter Rein (2001). Advanced oxidation processes—current status and prospects. Proceedings of the estonian academy of sciences. Chemistry. 50 (2): 59–80.

Study on Removal of Styphnic Acid in Aquatic Environment by Using UV-H₂O₂/nano TiO₂

Nguyen Manh Khai¹, Nguyen Van Huong², Nguyen Thi Ngoc Anh¹, Vu Duc Loi³

¹VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

²Institute for New Technology, Academy of Military Science and Technology,
17 Hoang Sam, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

³Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet Street, Hanoi, Vietnam

Abstract: The research focused on survey application capability of optical catalyst nano TiO₂ for oxidation styphnic acid (TNR) in wastewater by UV-H₂O₂. The affect of reaction conditions including times (0-90 minute), pH, wavelength of UV, molar ratios H₂O₂/TiO₂, temperature, initial concentration on removal efficiencis of TNR were examined. Consequence of C_{TNR} = 154,4 mg/L, molar ratios as H₂O₂/TiO₂ = 15, pH=3 and wavelength UV= 313nm resulting 100% TNR was treated after 90 minute reaction. The temperatures in ranged of 30-50°C were not significantly effected the TNR removal efficiency.

Keywords: TNR, axit styphnic, UV- H₂O₂, nano TiO₂, removal.