

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số tác nhân đến khả năng xử lý nước thải nhiễm các hợp chất Nitramin bằng quá trình Fenton và quang Fenton

Vũ Quang Bách^{1,*}, Đỗ Ngọc Khuê², Hồ Thanh Nga¹, Hoàng Xuân Cơ³

¹Viện Công nghệ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng, ĐứC Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

²Viện Công nghệ mới, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự,
17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

³Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

Nhận ngày 28 tháng 5 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 12 tháng 7 năm 2016; chấp nhận đăng ngày 06 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố (nồng độ H_2O_2 , Fe^{2+} , nhiệt độ) đến khả năng chuyển hóa của một số hợp chất nitramin (NAs) trong hệ oxi hóa NAs/Fenton và NAs/Fenton-UV, động học của phản ứng chuyển hóa đều tuân theo qui luật động học giả bậc nhất. Hệ NAs/Fenton-UV có khả năng sinh ra lượng gốc $\cdot OH$ lớn hơn và ổn định hơn thì có khả năng chuyển hóa tốt hơn so với hệ NAs/Fenton. Hằng số tốc độ k' trong hệ NAs/Fenton-UV sẽ lớn hơn so với hệ NAs/Fenton. Điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý trong hệ NAs/Fenton-UV là pH=3, tỷ lệ về số mol $H_2O_2/Fe^{2+}=43-60$.

Từ khóa: Xử lý nước thải, Nitramin, Fenton.

1. Mở đầu

Các hợp chất nitramin (NAs) trong đó có hexogen (RDX), octogen (HMX) và tetryl (Tet) là những hóa chất có tính nổ mạnh [1]. Đây là những chất ô nhiễm thường gặp trong thành phần nước thải của một số dây chuyền sản xuất vật liệu nổ [2]. Do các hoá chất này vừa có độ bền hóa học, sinh học cao vừa rất độc với môi trường, chính vì vậy cần phải có biện pháp xử lý hiệu quả nguồn nước bị nhiễm hoá chất này.

Để xử lý nguồn nước thải bị nhiễm các hợp chất NAs, đã thử nghiệm áp dụng một số giải pháp công nghệ khác nhau như: hấp phụ trên

than hoạt tính [3], điện phân [4, 5, 6]. Phương pháp hấp phụ có ưu điểm là có khả năng tách nhanh các chất ô nhiễm khỏi môi trường nước, nhưng lại tạo ra chất thải nguy hại mới là than hoạt tính bị ô nhiễm [2, 3]. Phương pháp oxi hóa điện hóa (EO) và có khả năng phân hủy tốt tetryl [4], nhưng đối với RDX và HMX thì hiệu quả không cao [5]. Trong khi đó các thử nghiệm của chúng tôi cho thấy việc sử dụng các quá trình oxi hóa nâng cao dựa trên cơ sở kết hợp các thành phần chất oxi hóa với quang hóa sẽ cho phép nâng cao đáng kể hiệu quả phân hủy các hợp chất NAs trong môi trường nước. Kết quả nghiên cứu về hiệu quả phân hủy các hợp chất NAs bằng một số quá trình oxi hóa nâng cao (AO) đã được xem xét trong các tài liệu [6-8]. Trong bài báo này chúng tôi sẽ tập

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-912528272
Email: bachquangvu79@gmail.com

trung giới thiệu các kết quả nghiên cứu liên quan đến khả năng xử lý nguồn nước nhiễm các hợp chất NAs bằng phương pháp Fenton và quang Fenton [10]. Mục tiêu của nghiên cứu này là nhằm xác định được khả năng loại bỏ các hợp chất NAs trong nước thải bằng việc sử dụng các quá trình Fenton và đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố chính tác động trực tiếp đến quá trình chuyển hóa.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Thiết bị và hoá chất

• Thiết bị phản ứng oxi hóa và quang hóa

Hệ phản ứng gồm bình thủy tinh (1) có dung tích 1 lít dùng để thực hiện phản ứng, có thể kiểm soát được nhiệt độ và theo dõi pH thay đổi trong quá trình phản ứng. Bình chứa dung dịch phản ứng (1) được để hở để bão hòa oxi không khí. Dung dịch phản ứng được khuấy liên tục trong quá trình thí nghiệm bằng máy khuấy từ 300 vòng/phút (2) và tuần hoàn nhờ máy bơm định lượng tốc độ 750ml/phút (3). Bơm định lượng (3) được kết nối giữa bình chứa dung dịch và buồng phản ứng quang (4) để tuần hoàn dung dịch. Buồng phản ứng quang (4) gồm 1 đèn UV công suất 15 W bước sóng 254 nm nằm giữa cột phản ứng phân cách bằng ống thạch anh bao quanh đèn, chiều dày lớp chất lỏng là 3cm. Dung dịch nghiên cứu được chuẩn bị sẵn từ bình phản ứng (1), được bơm

qua bơm định lượng (3) đến buồng phản ứng quang hóa (4) rồi lại tuần hoàn về bình phản ứng. Khi tiến hành hệ Fenton không có quang hóa thì không bật đèn UV, khi tiến hành hệ Fenton-UV thì đèn UV được bật.

• Thiết bị phân tích

- Thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao HP 1100 (Mỹ) sử dụng detector chuỗi (DAD). Điều kiện đo: cột sắc ký Hypersil C₁₈ (200x4mm), tỷ lệ pha động axetonitril/nước = 67/33 (theo thể tích); tốc độ dòng 0,6ml/phút; áp suất 280bar; tín hiệu đo ở bước sóng của NAs 227nm. Hàm lượng NAs được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn [5, 6].

- Máy đo pH có độ chính xác ±0,01 của hãng OAKLON, serie 510 (Mỹ);

- Cân phân tích độ chính xác ±0,1mg của hãng CHYO (Nhật Bản).

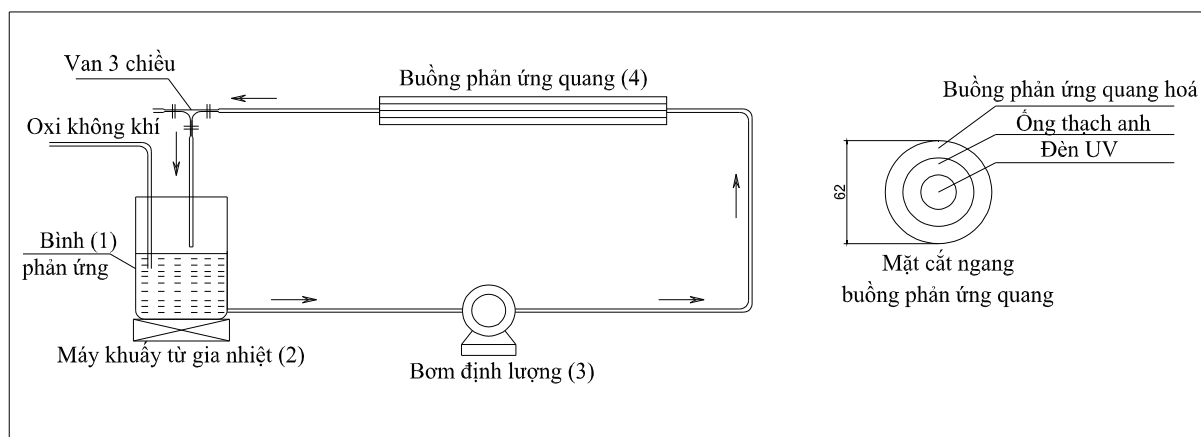
• Hoá chất

- Các hợp chất NAs như RDX, HMX và Tet dạng tinh thể có độ sạch phân tích.

- Các dung môi dùng cho phân tích HPLC (axetonitril, metanol, etanol, axeton, hexan) có độ sạch dùng cho phân tích sắc ký của hãng Merck.

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

- FeSO₄·7H₂O, có độ sạch phân tích (xuất xứ Merck).



Hình 1. Mô hình hệ thống thiết bị thực hiện phản ứng oxi hóa và quang hóa Nas trong môi trường nước.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

• Phương pháp xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ các hợp chất NAs

Để xây dựng đường chuẩn, xác định nồng độ các hợp chất NAs bằng cách tiến hành chuẩn bị 6 mẫu dung dịch mỗi hợp chất NAs có nồng độ tương ứng là (0; 5; 10; 25; 50 và 100 mg/l ứng với tetryl), (0; 2,5; 5; 10; 25 và 50 mg/l ứng với RDX), (0; 0,5; 1; 1,5; 10 và 20 mg/l ứng với HMX). Đo từng mẫu trên máy sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC tại tín hiệu đo $\lambda = 227$ nm cho ra đồ thị ngoại chuẩn dùng để xác định hàm lượng NAs trong mẫu thí nghiệm.

Các phương trình đường chuẩn dùng để xác định nồng độ của các hợp chất NAs bằng phương pháp HPLC được biểu diễn như sau:

Tetryl: $y = 63,2597x + 57,3946$, khoảng tuyến tính 0÷100 mg/l.

RDX: $y = 36,2411x + 51,4647$, khoảng tuyến tính 0÷50 mg/l.

HMX: $y = 52,6638x + 39,3301$, khoảng tuyến tính 0÷20 mg/l.

Trong đó: x là nồng độ các hợp chất NAs (mg/l); y là diện tích pic trên sắc đồ HPLC.

• Phương pháp nghiên cứu đặc điểm động học phản ứng oxi hóa phân hủy NAs

Trong nghiên cứu này để so sánh và đánh giá đặc điểm động học phản ứng oxi hóa phân hủy NAs trong các hệ oxi hóa khác nhau, chúng tôi đã lấy mô hình động học giả bậc nhất đã được thiết lập cho phản ứng oxi hóa các chất hữu cơ bằng gốc $\cdot\text{OH}$ [9] làm căn cứ. Trong trường hợp các hợp chất NAs mô hình này được thể hiện bằng phương trình 1:

$$\ln(C_{\text{NAs}}/C_{\text{NAs}(0)}) = -k'_{\text{NAs}} \cdot t \quad (1)$$

Ở đây:

k'_{NAs} : hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến giả bậc nhất;

$C_{\text{NAs}(0)}$: Nồng độ NAs ở thời điểm $t=0$;

C_{NAs} : Nồng độ NAs ở thời điểm nghiên cứu (thời điểm t).

Để xác định k'_{NAs} trước tiên cần xây dựng đồ thị biểu diễn sự biến đổi nồng độ NAs theo thời gian ($C_{\text{NAs}}/C_{\text{NAs}(0)} - t$), sau đó là đồ thị $-\ln(C_{\text{NAs}}/C_{\text{NAs}(0)}) - t$ đối với từng hệ nghiên cứu. Nếu đồ thị $-\ln(C_{\text{NAs}}/C_{\text{NAs}(0)}) - t$ ứng với hệ nào có dạng đường thẳng đi qua gốc tọa độ thì có nghĩa là phản ứng oxi hóa NAs trong hệ đó tương thích với mô hình động học phản ứng giả bậc nhất (phương trình 1) và ngược lại. Dựa vào đồ thị $-\ln(C_{\text{NAs}}/C_{\text{NAs}(0)}) - t$ có thể tính được giá trị của k'_{NAs} của hệ nghiên cứu.

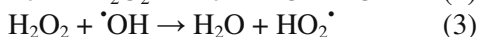
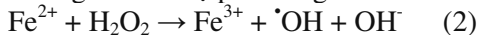
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến khả năng chuyển hóa các hợp chất Nas trong hệ NAs/Fenton

• Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2

Các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến khả năng chuyển hóa của các hợp chất NAs được dẫn ra trên bảng 1.

Từ bảng 1 nhận thấy khi tăng nồng độ H_2O_2 thì hằng số tốc độ biểu kiến của các hợp chất NAs tăng lên đáng kể. Tuy nhiên khi tăng đến một giới hạn nào đó ($\text{H}_2\text{O}_2=58$ mM) thì hằng số tốc độ biểu kiến k' tăng lên không đáng kể. Nếu tiếp tục tăng nồng độ H_2O_2 thì thậm chí hằng số tốc độ biểu kiến k' của phản ứng còn giảm đi. Điều này được giải thích do khi tăng nồng độ H_2O_2 thì nồng độ $\cdot\text{OH}$ sinh ra (phản ứng 2) tăng lên. Tuy nhiên, khi lượng H_2O_2 quá lớn sẽ dẫn đến phản ứng giữa H_2O_2 và $\cdot\text{OH}$ (phản ứng 3) làm giảm nồng độ $\cdot\text{OH}$ trong dung dịch và kéo theo làm giảm tốc độ phản ứng.



• Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+}

Các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} đến khả năng chuyển hóa của các hợp chất NAs được dẫn ra trên bảng 2.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 và tỷ lệ H_2O_2/Fe^{2+} tới hằng số tốc độ phân huỷ NAs trong hệ NAs/Fenton (Điều kiện: $pH=3$, $T=30^{\circ}C$, $Fe^{2+}=5,4$ mM, $C_{Tet} = 48,49$ mg/L, $C_{RDX} = 25,64$ mg/L, $C_{HMX}=5,12$ mg/L)

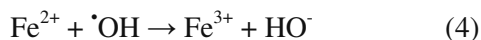
| Hợp chất NAs | H_2O_2 ,(mM) | Fe^{2+} ,(mM) | Tỷ lệ H_2O_2/Fe^{2+} | k' , (phút ⁻¹) | R^2 |
|--------------|----------------|-----------------|------------------------|------------------------------|--------|
| Tetryl | 14,5 | 5,4 | 2,7 | 0,0315 | 0,9935 |
| | 29 | 5,4 | 5,4 | 0,0449 | 0,9892 |
| | 58 | 5,4 | 10,8 | 0,0983 | 0,9913 |
| | 116 | 5,4 | 21,5 | 0,0824 | 0,9956 |
| | 233 | 5,4 | 41,3 | 0,0734 | 0,9983 |
| RDX | 14,5 | 5,4 | 2,7 | 0,0236 | 0,9897 |
| | 29 | 5,4 | 5,4 | 0,0316 | 0,9812 |
| | 58 | 5,4 | 10,8 | 0,0391 | 0,997 |
| | 116 | 5,4 | 21,5 | 0,0408 | 0,9934 |
| | 233 | 5,4 | 41,3 | 0,0337 | 0,9942 |
| HMX | 14,5 | 5,4 | 2,7 | 0,0063 | 0,9902 |
| | 29 | 5,4 | 5,4 | 0,0121 | 0,9911 |
| | 58 | 5,4 | 10,8 | 0,0204 | 0,9994 |
| | 116 | 5,4 | 21,5 | 0,0228 | 0,9909 |
| | 233 | 5,4 | 41,3 | 0,0116 | 0,9815 |

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} và tỷ lệ H_2O_2/Fe^{2+} tới hằng số tốc độ phân huỷ NAs trong hệ NAs/Fenton (Điều kiện: $pH=3$, $T=30^{\circ}C$, $C_{H_2O_2}=58$ mM, $C_{Tet} = 48,49$ mg/L, $C_{RDX} = 25,64$ mg/L, $C_{HMX}=5,12$ mg/L)

| Hợp chất NAs | H_2O_2 , (mM) | Fe^{2+} , (mM) | Tỷ lệ H_2O_2/Fe^{2+} | k' , (phút ⁻¹) | R^2 |
|--------------|-----------------|------------------|------------------------|------------------------------|--------|
| Tetryl | 58 | 1,35 | 43 | 0,0556 | 0,9942 |
| | 58 | 2,7 | 21,5 | 0,0701 | 0,9899 |
| | 58 | 5,4 | 10,8 | 0,0983 | 0,9913 |
| | 58 | 10,8 | 5,4 | 0,1001 | 0,9906 |
| | 58 | 21,6 | 2,7 | 0,0912 | 0,9975 |
| RDX | 58 | 1,35 | 43 | 0,0233 | 0,9899 |
| | 58 | 2,7 | 21,5 | 0,0323 | 0,9975 |
| | 58 | 5,4 | 10,8 | 0,0391 | 0,997 |
| | 58 | 10,8 | 5,4 | 0,0409 | 0,9984 |
| | 58 | 21,6 | 2,7 | 0,0345 | 0,9958 |
| HMX | 58 | 1,35 | 43 | 0,01 | 0,986 |
| | 58 | 2,7 | 21,5 | 0,0132 | 0,9952 |
| | 58 | 5,4 | 10,8 | 0,0204 | 0,9994 |
| | 58 | 10,8 | 5,4 | 0,0227 | 0,9865 |
| | 58 | 21,6 | 2,7 | 0,0144 | 0,9867 |

Từ bảng 2 ta nhận thấy trong khoảng nồng độ nghiên cứu khi cố định nồng độ $H_2O_2=58$ mM và tăng hàm lượng $FeSO_4$ thì hằng số tốc độ biểu kiến của các hợp chất NAs tăng. Tuy nhiên khi tăng nồng độ Fe^{2+} đến một giới hạn nào đó ($C_{Fe^{2+}}=5,4$ mM) thì hằng số tốc độ biểu kiến k' tăng lên không đáng kể. Thậm chí hằng số tốc độ biểu kiến k' còn giảm khi nồng độ Fe^{2+} vượt quá 21,6 mM. Điều này được giải

thích là do khi tăng hàm lượng Fe^{2+} sẽ làm tăng số lượng gốc hydroxyl được tạo thành (phương trình 2). Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng Fe^{2+} (lớn hơn 5,4 mM) thì có một lượng gốc tự do hydroxyl trong dung dịch tham gia phản ứng với Fe^{2+} (phương trình 4) làm giảm hàm lượng gốc $\cdot OH$ trong dung dịch dẫn đến hằng số tốc độ biểu kiến k' của phản ứng tăng lên không đáng kể.



Ta nhận thấy trong các hệ nghiên cứu nói trên, khi tỷ lệ nồng độ về số mol của $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10,8$ thì hằng số k' đạt giá trị cao nhất. Điều đó chứng tỏ tỷ lệ nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10,8$ là giá trị tối ưu cho xử lý nước thải hệ NAs/Fenton.

• Ảnh hưởng của nhiệt độ

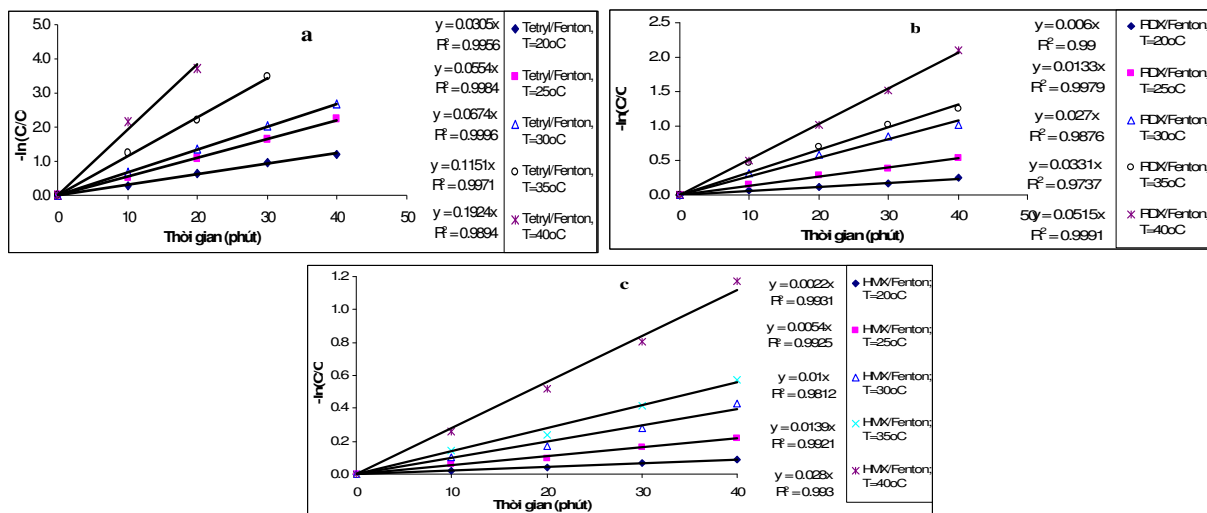
3.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chuyển hóa trong hệ NAs/Fenton-UV

• Ảnh hưởng nồng độ Fe^{2+} , H_2O_2

Các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} , H_2O_2 cũng đã được nghiên cứu và dẫn ra trên bảng 4-6.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số tốc độ k' của các hợp chất NAs trong hệ NAs/Fenton

| Hợp chất NAs | Nhiệt độ, °C | k' , (phút ⁻¹) | R^2 |
|--------------|--------------|------------------------------|--------|
| Tetryl | 20°C | 0,0305 | 0,9956 |
| | 25°C | 0,0554 | 0,9984 |
| | 30°C | 0,0674 | 0,9996 |
| | 35°C | 0,1151 | 0,9971 |
| | 40°C | 0,1924 | 0,9894 |
| RDX | 20°C | 0,006 | 0,99 |
| | 25°C | 0,0133 | 0,9979 |
| | 30°C | 0,027 | 0,9987 |
| | 35°C | 0,0331 | 0,9737 |
| | 40°C | 0,0515 | 0,9991 |
| HMX | 20°C | 0,0022 | 0,9931 |
| | 25°C | 0,0054 | 0,9925 |
| | 30°C | 0,01 | 0,9812 |
| | 35°C | 0,0139 | 0,9921 |
| | 40°C | 0,028 | 0,993 |



Hình 2. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $-\ln(C/C_0)$ - t ứng với tetryl/Fenton (a), RDX/Fenton (b), HMX/Fenton (c).

Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} , H_2O_2 đến hằng số tốc độ k' của tetryl trong hệ tetryl/Fenton-UV ở $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$

| TT | $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ mM | $C_{\text{Fe}^{2+}}$ mM | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ | Hằng số tốc độ k'_{Tet} phút ⁻¹ | R^2 |
|--------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--|--------|
| tetryl | 3,615 | 0,335 | 10,8 | 0,1191 | 0,992 |
| | 7,25 | 0,675 | 10,8 | 0,1592 | 0,9992 |
| | 14,5 | 1,35 | 10,8 | 0,2384 | 0,9918 |
| | 7,25 | 0,335 | 21,7 | 0,1326 | 0,994 |
| | 7,25 | 1,35 | 5,4 | 0,1748 | 0,998 |
| | 3,615 | 0,675 | 5,4 | 0,1284 | 0,9921 |
| | 14,5 | 0,675 | 21,5 | 0,1781 | 0,9953 |
| | 29 | 0,675 | 43 | 0,1979 | 0,9955 |
| | 40,5 | 0,675 | 60 | 0,2029 | 0,9954 |

Bảng 5. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} , H_2O_2 đến hằng số tốc độ k' của RDX trong hệ RDX/Fenton-UV ở $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$

| TT | $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ mM | $C_{\text{Fe}^{2+}}$ mM | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ | Hằng số tốc độ k'_{RDX} phút ⁻¹ | R^2 |
|-----|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--|--------|
| RDX | 3,615 | 0,335 | 10,8 | 0,0591 | 0,9908 |
| | 7,25 | 0,675 | 10,8 | 0,0985 | 0,9977 |
| | 14,5 | 1,35 | 10,8 | 0,1387 | 0,9959 |
| | 7,25 | 0,335 | 21,7 | 0,068 | 0,9911 |
| | 7,25 | 1,35 | 5,4 | 0,1153 | 0,9894 |
| | 3,615 | 0,675 | 5,4 | 0,0796 | 0,9976 |
| | 14,5 | 0,675 | 21,5 | 0,1239 | 0,9943 |
| | 29 | 0,675 | 43 | 0,1407 | 0,9918 |
| | 40,5 | 0,675 | 60 | 0,1443 | 0,9908 |

Bảng 6. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} , H_2O_2 đến hằng số tốc độ k' của HMX trong hệ HMX/Fenton-UV ở $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$

| TT | $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ mM | $C_{\text{Fe}^{2+}}$ mM | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ | Hằng số tốc độ k'_{HMX} phút ⁻¹ | R^2 |
|-----|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--|--------|
| HMX | 3,615 | 0,335 | 10,8 | 0,0221 | 0,9953 |
| | 7,25 | 0,675 | 10,8 | 0,0457 | 0,9966 |
| | 14,5 | 1,35 | 10,8 | 0,0704 | 0,9909 |
| | 7,25 | 0,335 | 21,7 | 0,0334 | 0,9935 |
| | 7,25 | 1,35 | 5,4 | 0,0566 | 0,9936 |
| | 3,615 | 0,675 | 5,4 | 0,0318 | 0,9879 |
| | 14,5 | 0,675 | 21,5 | 0,0603 | 0,9919 |
| | 29 | 0,675 | 43 | 0,0732 | 0,9918 |
| | 40,5 | 0,675 | 60 | 0,0747 | 0,9909 |

Từ các bảng 4,5,6 ta nhận thấy khi giữ nguyên tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=10,8$ và tăng đồng thời cả H_2O_2 và Fe^{2+} thì hằng số tốc độ k' của phản ứng phân hủy NAs tăng lên một cách rõ rệt. Nếu giữ nguyên H_2O_2 và tăng Fe^{2+} và ngược lại thì hằng số tốc độ k' cũng tăng lên.

Về cơ bản qui luật này cũng giống như trong hệ NAs/Fenton. Tuy nhiên khi giữ nguyên nồng độ Fe^{2+} và thay đổi nồng độ H_2O_2 (thay đổi tỷ lệ nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) thì ta nhận thấy rằng khi càng tăng tỷ lệ nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ thì hằng số tốc độ của phản ứng tăng lên. Tuy nhiên khi tỷ lệ nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=43-60$ trở lên thì mức độ tăng của

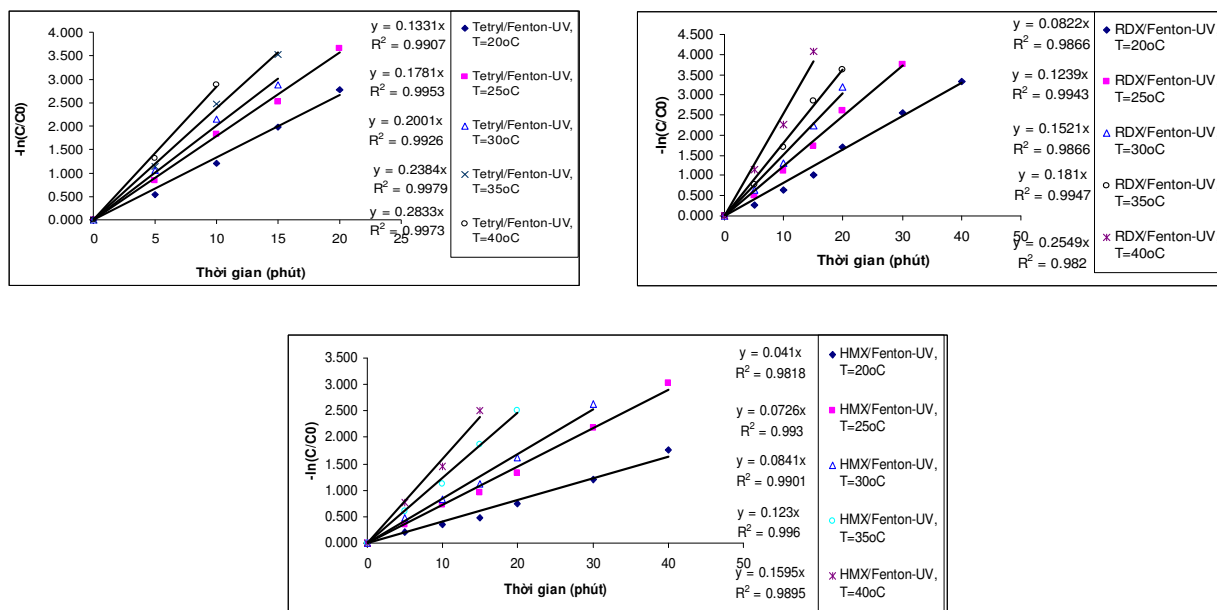
hằng số tốc độ không nhiều. Vì vậy ta nhận thấy đối với hệ NAs/Fenton-UV tỷ lệ nồng độ $H_2O_2/Fe^{2+} = 43-60$ là đạt hiệu quả cao hơn cho quá trình phân hủy.

● Ảnh hưởng của nhiệt độ

Các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số tốc độ k' của các hợp chất NAs trong hệ NAs/Fenton-UV được dẫn ra trên hình 3 và bảng 7.

Từ hình 3 ta nhận thấy hằng số tốc độ biểu kiến k' của các hợp chất NAs luôn tăng khi tăng nhiệt độ. Hằng số tốc độ biểu kiến k' của tetryl > RDX > HMX.

Dựa vào đồ thị $(-\ln C/C_0) - t$ ta có thể tính được các giá trị k'_{NAs} của các hợp chất trên. Giá trị hằng số tốc độ biểu kiến k' của các quá trình phân hủy trên được trình bày theo bảng 7.



Hình 3. Sự phụ thuộc của $(-\ln C/C_0) - t$ của các hợp chất NAs trong hệ NAs/Fenton-UV (Điều kiện: $pH=3$, $C_{Fe^{2+}}=0,675$ mM, $H_2O_2=14,5$ mM, $C_{Tet}=38,46$ mg/L, $C_{RDX}=19,22$ mg/L, $C_{HMX}=5,12$ mg/L).

Bảng 7. Hằng số tốc độ biểu kiến k' của các hợp chất NAs ở các nhiệt độ khác nhau trong hệ NAs/Fenton-UV

| Hợp chất NAs | Nhiệt độ, °C | k', phút ⁻¹ | R ² |
|--------------|--------------|------------------------|----------------|
| Tetryl | 20°C | 0,1331 | 0,9907 |
| | 25°C | 0,1781 | 0,9953 |
| | 30°C | 0,2001 | 0,9926 |
| | 35°C | 0,2384 | 0,9979 |
| | 40°C | 0,2833 | 0,9973 |
| RDX | 20°C | 0,082 | 0,9866 |
| | 25°C | 0,1239 | 0,9943 |
| | 30°C | 0,1521 | 0,9866 |
| | 35°C | 0,181 | 0,9947 |
| HMX | 40°C | 0,2549 | 0,982 |
| | 20°C | 0,041 | 0,9918 |
| | 25°C | 0,0726 | 0,993 |
| HMX | 30°C | 0,0841 | 0,9901 |
| | 35°C | 0,123 | 0,996 |
| | 40°C | 0,1595 | 0,9995 |

Nhìn vào bảng 7 ta nhận thấy giá trị k' luôn giảm dần theo thứ tự tetryl > RDX > HMX. Ví dụ ở 25°C giá trị của các hợp chất trên là: k'_{Tet} (0,1781 phút⁻¹) > k'_{RDX} (0,1239 phút⁻¹) > k'_{HMX} (0,063 phút⁻¹).

Từ các kết quả nghiên cứu ta nhận thấy khi tăng nhiệt độ thì hằng số tốc độ của phản ứng cũng tăng lên đáng kể. Khi nhiệt độ tăng lên 10°C thì hằng số tốc độ tăng lên 2-3 lần. Hằng số tốc độ phản ứng oxi hóa k' của tetryl luôn lớn hơn so với RDX và HMX. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể liên quan đến sự khác nhau về cấu tạo và tính chất của các hợp chất nitramin. Xét về cấu tạo và tính chất thì tetryl phải có độ bền hoá học kém hơn RDX. Hoạt tính của nhóm thế ái điện tử (SE) các chất thơm phụ thuộc vào xu hướng của nhóm hút hay đẩy electron. Với nhóm đẩy electron (ví dụ -CH₃, -NH₂, -OH, -Br, -Cl, -NCH₃NO₂...) sẽ hoạt hoá vòng thơm còn nhóm hút electron (ví dụ -NO₂, -COOH, -NH₃, -CN...) sẽ phản hoạt hoá vòng thơm. Các nitramin vòng không có trạng thái giàu electron như vòng benzen của nitro thơm. Do đó việc thế SE của các chất này không dễ dàng xảy ra. Điều này đã chỉ ra tại sao các hợp chất nitro thơm có hiệu quả phân huỷ lớn hơn đáng kể so với các nitramin vòng [1], [10].

4. Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu trên có thể rút ra một số kết luận sau:

- Động học quá trình chuyển hóa các hợp chất NAs trong các hệ phản ứng NAs/Fenton và NAs/Fenton-UV có sự tham gia của gốc $\cdot\text{OH}$ đều tuân theo mô hình động học giả bậc nhất đã được thiết lập với gốc $\cdot\text{OH}$. Hệ nào có khả năng sinh ra lượng gốc $\cdot\text{OH}$ càng lớn thì hằng số tốc độ biểu kiến giả bậc nhất k' càng cao. Chính vì vậy có thể lấy thông số động học k' làm cơ sở để lựa chọn các hệ oxi hóa nâng cao có khả năng ứng dụng hiệu quả để xử lý các hợp chất NAs khi chúng cùng bị ô nhiễm trong môi trường nước.

- Giá trị tối ưu về tỷ lệ H₂O₂/Fe²⁺ cho xử lý nước chứa các hợp chất NAs đối với hệ NAs/Fenton là 10,8; đối với hệ NAs/Fenton-UV là 43-60. Hằng số tốc độ phản ứng của các hợp chất NAs giảm dần theo thứ tự tetryl > RDX > HMX trong các hệ phản ứng đã nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

- [1] Lê Trọng Thiếp, Hóa học và độ bền của vật liệu nổ, NXB Quân đội Nhân dân, Hà Nội, 2002.
- [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, Hà Nội, 2010.
- [3] Nguyễn Hải Bằng, Nghiên cứu đặc điểm quá trình hấp phụ của các chất nổ nhóm nitramin trong môi trường nước và ứng dụng trong xử lý môi trường, Luận án TS, Viện KH-CNQS, 2011.
- [4] Đỗ Ngọc Khuê, Đỗ Bình Minh, Nguyễn Hải Bằng, Tô Văn Thiệp, Vũ Quang Bách, Nghiên cứu khả năng sử dụng phương pháp điện phân để xử lý làm sạch nguồn nước bị nhiễm thuốc nổ Tetryl, Tạp chí Phân tích hóa, lý và sinh học 15 (2010) 119.
- [5] Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Hải Bằng, Đỗ Bình Minh, Tô Văn Thiệp, Vũ Quang Bách, Ứng dụng phương pháp HPLC để đánh giá hiệu quả phân huỷ điện hoá thuốc nổ Hexogen nhiễm trong nước thải, Tạp chí Phân tích Hoá, lý và sinh học 15 (2010) 127.
- [6] Vũ Quang Bách, Đỗ Bình Minh, Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Hải Bằng, Vũ Đức Lợi, Nghiên cứu khả năng nâng cao hiệu quả phân huỷ điện hoá thuốc nổ 2,4,6-trinitrophenyl-N-metylnitramin nhiễm trong môi trường nước bằng một số tác nhân oxi hoá nâng cao, Tạp chí Phân tích hoá, lý và sinh học 18 (2013) 37.
- [7] Vũ Quang Bách, Đỗ Bình Minh, Đỗ Ngọc Khuê, Khả năng sử dụng phương pháp điện phân và một số tác nhân oxi hoá để phân huỷ đồng thời hexogen và tetryl nhiễm trong môi trường nước, Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự 21 (2012) 78.
- [8] D.N. Khue, T.D. Lam, N.V. Chat, V.Q. Bach, D.B. Minh, V. D. Loi, N. Van Anh, Simultaneous degradation of 2,4,6-trinitrophenyl-N-metylnitramine (tetryl) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5 triazine (RDX) in polluted wastewater Using Some Advanced

- Oxidation Processes, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 1468.
- [9] Kyung Duk Zoh, Michael K. Stenstrom, Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX), Water Research 36 (2002) 1331.
- [10] Ming-Jer Liou, Ming-chun Lu, Jong- Nan Chen. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes. Water Research 37 (2003) 3172-3179.

The Research on the Effects of some Agents to the Capability of Treatment Nitramine Contaminated Wastewater by Fenton and Fenton-photo

Vu Quang Bach¹, Do Ngoc Khue², Ho Thanh Nga¹, Hoang Xuan Co³

¹*Institute of Technology, General military industry department
Duc Thang quarter, Bac Tu Liem district, Ha Noi*

²*New technology institute, Academy of Military Science and Technology
17 Hoang Sam street, Nghia Do quarter, Cau Giay, Hanoi*

³*Environment department, VNU University of Science,
334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi*

Abstract: This paper presents the research results of some factors (concentration of H_2O_2 , Fe^{2+} , the temperature) that influence to the conversion capacity of some nitramine (NAs) compounds in the NAs/Fenton and NAs/Fenton-UV system, the kinetics of conversion reaction are followed the pseudo-first-order rules. NAs/Fenton-UV system is able to generate more lager amount of $\cdot OH$ radicals and more stable, so that the conversion efficiency is better than NAs/Fenton systems. In addition, the k' rate constant in the NAs/Fenton-UV will be greater than NAs/Fenton. The optimal conditions for NAS/Fenton-UV system are $pH = 3$, a proportion of $mol H_2O_2 / Fe^{2+} = 43-60$. NAs/Fenton in $pH=3$, a proportion of $mol H_2O_2 / Fe^{2+} = 10.8$.

Keywords: Wastewater treatment, Nitramine, Fenton.